



**Sandra Cristina Matos
Rodrigues**

**Determinação da origem do aerossol atmosférico
nas cidades de Coimbra e Porto**



**Sandra Cristina Matos
Rodrigues**

**Determinação da origem do aerossol atmosférico
nas cidades de Coimbra e Porto**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente realizada sob a orientação científica do Doutor Casimiro Adrião Pio, Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutora Susana Marta Lopes Almeida
Investigadora Auxiliar Contratada do Instituto Tecnológico e Nuclear – Unidade de Reactores e Segurança Nuclear

Prof. Doutor Casimiro Adrião Pio
Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes
Professor Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Muitas foram as pessoas que nos últimos meses, de forma directa ou indirecta, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho. Desde já a todos, um muito obrigado.

Ao professor Casimiro Pio, pela orientação, conhecimentos e disponibilidade que sempre demonstrou.

À professora Teresa Nunes pelas horas que dedicou a este trabalho.

Aos amigos e colegas por todos os bons momentos, pelas gargalhadas, pelas confidências e acima de tudo pela amizade. Sempre estiveram presentes mesmo quando a distância física era enorme.

Ao meu irmão Jorge e à namorada Margarida pelo apoio, amizade e dedicação.

Aos meus pais e aos meus avós pelos valores que me transmitiram, pelo amor e carinho que demonstram. Sempre tiveram uma palavra amiga em momentos mais complicados e nunca permitiram que me faltasse nada.

palavras-chave

Aerossóis Atmosféricos Urbanos, Modelização no Receptor, Análise de Componentes Principais (ACP), Factorização Positiva de Matriz (FPM),

Resumo

O presente trabalho propõe-se determinar possíveis fontes de aerossóis atmosféricos em Portugal mais concretamente na região de Coimbra e do Porto, recorrendo a dois métodos de Modelização no Receptor aplicados a aerossóis medidos durante o período de 27 de Janeiro a 27 de Fevereiro de 2007. A modelização recorrerá a técnicas como a análise de componentes principais e a factorização positiva de matriz.

Para ambos os locais serão dadas a conhecer as possíveis fontes de matéria particulada e será realizada uma breve comparação entre os métodos de análise utilizados.

keywords

Urban Atmospheric Aerosols, Receptor modelling, principal component analysis (PCA), positive matrix factorization (PMF)

abstract

This study aims to determine possible sources of atmospheric aerosols in Portugal in particular in the region of Coimbra and Porto, using two methods of receptor modelling applied to aerosols measured during the period 27 January to 27 February, 2007. The modelling will appeal to techniques such as principal component analysis and positive matrix factorization. For both sites will be made known the possible sources of particulate matter and will be provided a brief comparison between the methods of analysis used.

Índice

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | Introdução | 1 |
| 1.1 | Enquadramento..... | 1 |
| 1.2 | Objectivo..... | 1 |
| 1.3 | A Atmosfera..... | 2 |
| 1.4 | O Aerossol Atmosférico..... | 4 |
| 1.5 | Propriedades do Aerossol..... | 5 |
| 1.5.1 | <i>Formação das Partículas</i> | 6 |
| 1.5.2 | <i>Ciclo de Vida das Partículas</i> | 8 |
| 1.5.3 | <i>Processos de Remoção do Aerossol</i> | 9 |
| 1.5.4 | <i>Características Químicas</i> | 9 |
| 1.6 | Fontes do Aerossol Atmosférico..... | 11 |
| 1.6.1 | <i>Aerossol Natural</i> | 12 |
| 1.6.2 | <i>Aerossol Antropogénico</i> | 14 |
| 1.7 | Efeitos do Aerossol Atmosférico | 18 |
| 1.7.1 | <i>Impactos no clima</i> | 18 |
| 1.7.2 | <i>Impactos na Saúde</i> | 20 |
| 1.7.3 | <i>Impactos nos Ecossistemas</i> | 22 |
| 1.7.4 | <i>Impactos no Património</i> | 23 |
| 1.7.5 | <i>Impactos na Visibilidade</i> | 23 |
| 1.8 | Enquadramento Legal | 24 |
| 1.8.1 | <i>Legislação Europeia</i> | 24 |
| 1.8.2 | <i>Legislação Nacional</i> | 25 |
| 1.8.3 | <i>Valores Limite Propostos Pela EPA</i> | 26 |
| 1.8.4 | <i>Valores Limite Propostos Pela OMS</i> | 27 |
| 1.9 | Estado da Arte | 27 |
| 2. | Procedimento e Métodos..... | 33 |
| 2.1. | Local de Amostragem | 33 |
| 2.2. | Métodos de Amostragem | 34 |
| 2.3. | Interpretação de Resultados..... | 34 |
| 2.3.1 | <i>Fundamentos Teóricos de Modelação no Receptor</i> | 35 |
| 2.3.2 | <i>Análise Factorial/Análise de Componentes Principais</i> | 37 |
| 2.3.3 | <i>Regressão Multilinear</i> | 38 |
| 2.3.4 | <i>Factorização Positiva de Matriz</i> | 39 |
| 2.3.5 | <i>Comparação entre ACP e FPM</i> | 41 |
| 3. | Tratamento de Dados | 43 |
| 4. | Resultados | 45 |

| | |
|------------------------------|----|
| 4.1. Resultados da ACP..... | 48 |
| 4.2. Resultados da FPM | 62 |
| 5. Conclusões..... | 79 |
| Bibliografia | i |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1-1 Representação esquemática das camadas atmosféricas..... | 3 |
| Figura 1-2 Características das partículas atmosféricas de acordo com o seu tamanho (adaptado de Finlayson--Pitts & Pitts, 2000) | 7 |
| Figura 1-3 Representação esquemática do ciclo de vida das partículas na atmosfera (Oliveira, 2006) | 8 |
| Figura 1-4 Distribuição dos aerossóis dos iões de sulfato, nitrato, amónia, cloro, sódio e hidrogénio por tamanhos (adaptado de Seinfeld e Pandis, 2006) | 10 |
| Figura 1-5 Representação esquemática dos mecanismos de formação do aerossol atmosférico (Alves, 2005) | 11 |
| Figura 1-6 Esquema representativo do balanço radiativo da Terra (adaptado de Seinfeld e Pandis, 2006) | 19 |
| Figura 1-7 Efeitos causados pelo aerossol atmosférico no balanço radiativo terrestre (Oliveira, 2006)..... | 20 |
| Figura 1-8 Representação dos efeitos na saúde vs proporção de população afectada (OMS, 2005)..... | 21 |
| Figura 1-9 Variação das concentrações de poluentes e de mortes em Londres (Dias, 2008) | 21 |
| Figura 1-10 Deposição das partículas no aparelho respiratório..... | 22 |
| Figura 1-11 Directivas da qualidade do ar actualmente em vigor | 25 |
| Figura 1-12 Métodos de determinação de fontes de aerossóis atmosféricos usando modelos de receptor. Os modelos são apresentados em itálico com setas a tracejado (Viana <i>et al</i> , 2008) | 29 |
| Figura 2-1 Mapa da cidade de Coimbra com a localização aproximada do ponto de amostragem..... | 33 |
| Figura 2-2 Mapa da cidade do Porto com a localização aproximada do ponto de amostragem | 34 |
| Figura 4-1 Variação da concentração de $PM_{2,5}$ durante o período de amostragem em Coimbra. Estão representados os valores limite diários propostos pela EPA e pela OMS. | 45 |
| Figura 4-2 Variação da concentração de PM_{10} durante o período de amostragem em Coimbra. Estão representados os valores limite diários propostos pela EPA e pela OMS assim como o valor limite em vigor apresentado na legislação portuguesa. | 46 |
| Figura 4-3 Variação da concentração de $PM_{2,5}$ durante o período de amostragem no Porto. Estão representados os valores limite diários propostos pela EPA e pela OMS. | 47 |
| Figura 4-4 Variação da concentração de PM_{10} durante o período de amostragem no Porto. Estão representados os valores limite diários propostos pela EPA e pela OMS assim como o valor limite em vigor apresentado na legislação portuguesa. | 47 |
| Figura 4-5 Evolução da concentração de $PM_{2,5-10}$ determinada experimentalmente e modelada por RM | 50 |
| Figura 4-6 Relação entre a massa de $PM_{2,5-10}$ obtida experimentalmente e modelada por RM | 51 |
| Figura 4-7 Variação da contribuição percentual de cada fonte identificada para a massa total de $PM_{2,5-10}$ | 51 |
| Figura 4-8 Contribuição média de cada fonte para a massa de $PM_{2,5-10}$ | 52 |
| Figura 4-9 Evolução da concentração de $PM_{2,5}$ determinada experimentalmente e modelada por RM | 54 |
| Figura 4-10 Relação entre a massa de $PM_{2,5}$ obtida experimentalmente e modelada por RM..... | 55 |
| Figura 4-11 Variação da contribuição percentual de cada fonte identificada para a massa total de $PM_{2,5}$ | 55 |
| Figura 4-12 Contribuição média de cada fonte para a massa de $PM_{2,5}$ | 55 |
| Figura 4-13 Evolução da concentração de $PM_{2,5-10}$ determinada experimentalmente e modelada por RM | 57 |
| Figura 4-14 Relação entre a massa de $PM_{2,5-10}$ obtida experimentalmente e modelada por RM | 58 |
| Figura 4-15 Variação da contribuição percentual de cada fonte identificada para a massa total de $PM_{2,5-10}$ | 58 |
| Figura 4-16 Contribuição média de cada fonte para a massa de $PM_{2,5-10}$ | 59 |
| Figura 4-17 Evolução da concentração de $PM_{2,5}$ determinada experimentalmente e modelada por RM | 61 |
| Figura 4-18 Relação entre a massa de $PM_{2,5}$ obtida experimentalmente e modelada por RM..... | 61 |
| Figura 4-19 Variação da contribuição percentual de cada fonte identificada para a massa total de $PM_{2,5}$ | 62 |
| Figura 4-20 Contribuição média de cada fonte para a massa de $PM_{2,5}$ | 62 |
| Figura 4-21 Representação da contribuição do factor 1 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM. | 63 |
| Figura 4-22 Representação da contribuição do factor 2 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM. | 63 |
| Figura 4-23 Representação da contribuição do factor 3 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM. | 64 |
| Figura 4-24 Representação da contribuição do factor 4 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM. | 64 |
| Figura 4-25 Representação da contribuição do factor 5 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM. | 65 |

| | |
|---|----|
| Figura 4-26 Representação da contribuição do factor 1 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM. | 65 |
| Figura 4-27 Representação da contribuição do factor 2 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM. | 66 |
| Figura 4-28 Representação da contribuição do factor 3 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM. | 66 |
| Figura 4-29 Representação da contribuição do factor 4 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM. | 67 |
| Figura 4-30 Representação da contribuição do factor 1 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM | 68 |
| Figura 4-31 Representação da contribuição do factor 2 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM | 68 |
| Figura 4-32 Representação da contribuição do factor 3 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM | 69 |
| Figura 4-33 Representação da contribuição do factor 4 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM. | 69 |
| Figura 4-34 Representação da contribuição do factor 1 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM..... | 70 |
| Figura 4-35 Representação da contribuição do factor 2 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM..... | 70 |
| Figura 4-36 Representação da contribuição do factor 3 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM..... | 71 |
| Figura 4-37 Representação da contribuição do factor 4 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM..... | 71 |
| Figura 4-38 Contribuição média de cada factor identificado pela FPM para as $PM_{2,5-10}$ | 72 |
| Figura 4-39 Contribuição média de cada factor identificado pela ACP para as $PM_{2,5-10}$ | 72 |
| Figura 4-40 Contribuição média de cada factor identificado pela FPM para as $PM_{2,5}$ | 73 |
| Figura 4-41 Contribuição média de cada factor identificado pela ACP para as $PM_{2,5}$ | 74 |
| Figura 4-42 Contribuição média de cada factor identificado pela FPM para as $PM_{2,5-10}$ | 74 |
| Figura 4-43 Contribuição média de cada factor identificado pela ACP para as $PM_{2,5-10}$ | 75 |
| Figura 4-44 Contribuição média de cada factor identificado pela FPM para as $PM_{2,5}$ | 76 |
| Figura 4-45 Contribuição média de cada factor identificado pela ACP para as $PM_{2,5}$ | 76 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1-1 Terminologias associadas ao aerossol atmosférico e respectivas descrições (adaptado de Seinfeld e Pandis, 2006)..... | 4 |
| Tabela 1-2 Propriedades das partículas finas e grosseiras (adaptado de Seinfeld e Pandis, 2006) | 8 |
| Tabela 1-3 Concentrações e distribuição por tamanhos de vários elementos encontrados no material particulado atmosférico em zonas remotas, rurais e urbanas (adaptado de Seinfeld e Pandis, 2006) | 10 |
| Tabela 1-4 Principais fontes de aerossol atmosférico e emissões associadas..... | 18 |
| Tabela 1-5 Legislação Nacional para a qualidade do ar..... | 26 |
| Tabela 1-6 Valores limite para PM ₁₀ , PM _{2,5} , NO ₂ , CO, SO ₂ , Pb, As, Ni, Hg e Cd..... | 26 |
| Tabela 1-7 Valores Limite propostos pela EPA para as PMs..... | 27 |
| Tabela 1-8 Valores limite propostos pela OMS para as PMs, O ₃ , NO ₂ e SO ₂ | 27 |
| Tabela 2-1 Vantagens e desvantagens relativas ao Método de Multivariável e ao Método do BQM (Castro e Pio, 1994)..... | 36 |
| Tabela 2-2 Comparação entre os métodos multivariável ACP e PMF (Ferreira, 2008)..... | 41 |
| Tabela 4-1 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, aplicada às concentrações dos elementos e dos iões obtidos por PIXE e cromatografia iónica em Coimbra. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65..... | 49 |
| Tabela 4-2 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, com a introdução do CO e CN. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65..... | 49 |
| Tabela 4-3 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, aplicada às concentrações dos elementos e dos iões obtidos por PIXE e cromatografia iónica em Coimbra. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65..... | 53 |
| Tabela 4-4 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, com a introdução do CO e CN. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65..... | 54 |
| Tabela 4-5 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, aplicada às concentrações dos elementos e dos iões obtidos por PIXE e cromatografia iónica no Porto. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65..... | 56 |
| Tabela 4-6 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, com a introdução do CO e CN. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65..... | 57 |
| Tabela 4-7 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, aplicada às concentrações dos elementos e dos iões obtidos por PIXE e cromatografia iónica. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65..... | 59 |
| Tabela 4-8 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, com a introdução do CO e CN. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65..... | 60 |
| Tabela 4-9 Resultados obtidos no método de modelação pela ACP e pela FPM | 77 |

Lista de Símbolos

Elementos químicos

| | |
|----|-----------|
| Al | Alumínio |
| As | Arsénio |
| Br | Bromo |
| Ca | Cálcio |
| Cd | Cádmio |
| Cl | Cloro |
| Cr | Crômio |
| Cu | Cobre |
| Fe | Ferro |
| Hg | Mercúrio |
| K | Potássio |
| Mn | Manganês |
| Ni | Níquel |
| Pb | Chumbo |
| Pd | Paládio |
| Rb | Rubídio |
| S | Enxofre |
| Se | Selénio |
| Si | Silício |
| Sr | Estrôncio |
| Ti | Titânio |
| V | Vanádio |
| Zn | Zinco |
| Zr | Zircônio |

Iões

| | |
|------------------|------------|
| Ca^{2+} | Ião Cálcio |
| Cl^- | Ião Cloro |
| F^- | Ião Flúor |

| | |
|-------------|--------------|
| K^{+} | Ião Potássio |
| Mg^{2+} | Ião Magnésio |
| Na^{+} | Ião Sódio |
| NH_4^{+} | Ião Amónia |
| NO_3^{-} | Ião Nitrato |
| SO_4^{2-} | Ião Sulfato |

Carbono

| | |
|----|------------------|
| CO | Carbono Orgânico |
| CN | Carbono Negro |

1. Introdução

O ar que respiramos, é um dos principais recursos para qualquer ser vivo. Sem ele, apenas duraríamos alguns minutos. Compete a toda a humanidade garantir que este recurso não seja afectado por pressões que afectem sua viabilidade.

1.1 Enquadramento

A qualidade do ar ambiente tem adquirido ao longo dos últimos anos uma grande importância na comunidade científica e sociedade em geral, não só a nível das alterações climáticas registadas mas, acima de tudo, pelos efeitos na saúde. Estima-se que mais de 2 mil mortes prematuras por ano são causadas pelos efeitos da poluição exterior e poluição interior – devida, principalmente, à queima de combustíveis fósseis (OMS, 2005). Desta forma, a gestão da qualidade do ar tornou-se um desafio a nível mundial com o objectivo de minimizar os impactos negativos a nível da saúde, dos ecossistemas, do clima e até mesmo do património.

Actualmente, deseja-se conhecer o desempenho dos aerossóis atmosféricos, as suas fontes, entender a sua contribuição para a poluição e perceber os efeitos das condições atmosféricas para a fracção final e assim desenvolver meios de controlo de emissões e medidas de prevenção.

1.2 Objectivo

A finalidade deste trabalho é determinar as principais fontes dos aerossóis atmosféricos nas cidades de Coimbra e Porto recorrendo a métodos de modelização no receptor aplicado a valores de concentrações de constituintes químicos de aerossóis recolhidos durante o período de 27 de Janeiro a 27 de Fevereiro de 2007.

As metodologias aplicadas na modelização no receptor foram a Análise de Componentes Principais e Factorização Positiva de Matriz.

1.3 A Atmosfera

De um modo geral, acredita-se que o Sistema Solar provém da condensação de uma nuvem interestelar de gases e poeiras há cerca de 4,6 bilhões de anos atrás (Seinfeld e Pandis, 2006).

A atmosfera terrestre contudo, sofreu significativas alterações até à actualidade, tendo tido origem na libertação e acumulação de compostos voláteis emitidas pelo planeta – uma mistura de H₂O (que posteriormente condensou dando origem aos oceanos), CO₂ (que deu origem às rochas carbonáceas sedimentares) e N₂ (que por ser inerte, não solúvel em água e não condensável, persistiu até à actualidade).

Actualmente, a atmosfera terrestre é composta principalmente por N₂ (78%), O₂ (21%), Ar (0,93%), CO₂ (0,03%), outros gases e vapor de água (Seinfeld e Pandis, 2006). A quantidade dos gases é controlada ao longo do tempo geológico pela biosfera e por emissões terrestres. A quantidade do vapor de água é altamente variável, estando mais de metade da quantidade total abaixo dos 4 km de altitude e é controlada pela evaporação e precipitação.

O O₂ presente, resultante da actividade fotossintética, terá atingido os níveis actualmente conhecidos há cerca de 400 milhões de anos e mantém-se devido ao balanço entre a sua produção e a sua remoção pela respiração e, decaimento do carbono orgânico (Seinfeld e Pandis, 2006).

A atmosfera está dividida em duas regiões: a *baixa atmosfera* – que se situa até uma altitude de cerca de 50 km acima da superfície terrestre – e a *alta atmosfera*.

As diferentes regiões estão, por sua vez, divididas em camadas que são caracterizadas pelas variações de temperatura e pressão em altitude e são separadas por regiões-fronteira designadas “pausas”. As camadas da atmosfera estão representadas na Figura 1-1 e são:

- *Troposfera* – camada que se situa entre a superfície terrestre e a tropopausa numa altitude de 10-15 km, dependendo da latitude e época do ano. Esta camada é caracterizada pela diminuição da temperatura em altitude.

- *Estratosfera* – camada que se situa entre a tropopausa e a estratopausa (40-45 km) e é caracterizada pelo aumento em altitude da temperatura.
- *Mesosfera* – camada que se situa entre a estratopausa e a mesopausa (80-85 km). Esta é caracterizada pela diminuição da temperatura em altitude e é a camada em que se regista os valores mais baixos ultrapassando os 80°C negativos.
- *Termosfera* – camada que se situa acima da mesopausa e que se caracteriza pelo aumento da temperatura com a altitude, resultado da absorção da radiação de baixo comprimento de onda pelo N₂ e O₂.

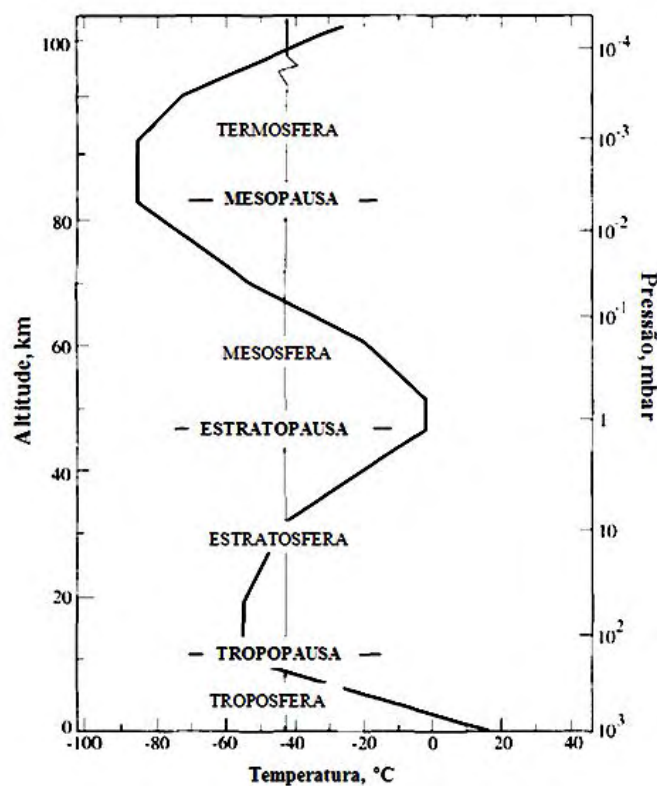


Figura 1-1 Representação esquemática das camadas atmosféricas

A troposfera é a camada de maior relevância uma vez que, é junto à superfície terrestre que se alojam a maior parte dos organismos vivos, e a camada na qual são injectados os poluentes atmosféricos (Stull, 1994). Esta camada pode ser ainda dividida em duas partes: camada limite – que se estende até 1-2 km de altitude, directamente influenciada pela presença da superfície terrestre e que reage às pressões terrestres a uma escala temporal de cerca de uma hora - e a atmosfera livre.

Num contexto histórico, a poluição atmosférica data de há muitos anos atrás, ainda antes da Revolução Industrial (século XVIII). A presença de metalúrgicas, indústrias de cerâmica e preservação de produtos animais eram as principais fontes de poluição atmosférica que veio a agravar-se no século XIX com a queima excessiva de carvão e fuel usado em caldeiras de centrais eléctricas, locomotivas, barcos, aquecimento residencial e mais tarde em veículos rodoviários. No entanto, a partir de meados do século XX, medidas de consciencialização ambiental foram progressivamente tomadas, sensibilizando o mundo para o perigo da poluição atmosférica permitindo a adopção de processos menos poluentes.

1.4 O Aerossol Atmosférico

O aerossol atmosférico é definido como o conjunto de partículas sólidas ou líquidas em suspensão no ar ambiente (Seinfeld e Pandis, 2006) que provêm tanto de emissões directas de fontes terrestres como de processos de conversão gás-partícula.

Tabela 1-1 Terminologias associadas ao aerossol atmosférico e respectivas descrições (adaptado de Seinfeld e Pandis, 2006)

| <i>Terminologia</i> | <i>Descrição</i> |
|----------------------------|---|
| Bioaerossol | Aerossol de origem biológica (vírus, poléns, bactérias e fungos e outros fragmentos de origem biológica) |
| Poeiras | Partículas sólidas formadas por acção mecânica sobre o material “parente”; normalmente apresenta forma irregular e dimensão superior a 0,5 µm |
| Nuvens | Suspensão densa de partículas, fronteira bem definida |
| Nevoeiro e neblinas | Partículas de aerossol líquidas |
| Névoas | Aerossol associado à redução de visibilidade |
| Vapores | Partículas normalmente resultantes da condensação de vapores com consequente aglomeração (combustão e outros processos a altas temperaturas). Consistem normalmente em cadeias complexas de dimensões sub-micrométricas (0,05 µm) |
| Fumo | Aerossol líquido ou sólido resultante de combustão incompleta ou condensação de vapor sobre-saturado |
| Partícula | Pequeno objecto discreto |
| Smog | Combinação dos termos <i>smoke</i> e <i>fog</i> (poluição fotoquímica) |
| Spray | Aerossol formado por acção mecânica ou electrostática sobre líquidos |

Estas partículas apresentam dimensões inferiores a 100 μm e incluem poeiras, fumos, cinzas, nevoeiros e *sprays* tal como descrito na Tabela 1-1.

A matéria particulada na atmosfera apresenta diferenças a nível espacial e temporal devido a eventos que afectam as propriedades morfológicas, químicas, físicas e termodinâmicas a nível local, regional e, até mesmo à escala continental e global (Almeida, 2004).

A ocorrência de aerossol atmosférico é uma das características mais evidentes de fenómenos de poluição atmosférica e, o facto de se encontrar em mais do que uma fase, o seu estudo é complexo e difícil (Oliveira, 2006). No entanto o seu estudo é importante devido ao efeito que provoca na saúde humana e dos ecossistemas. Os aerossóis atmosféricos têm sido frequentemente associados a doenças respiratórias e cardiopulmonares, cancro e efeitos adversos na reprodução (Lewtas, 2007).

1.5 Propriedades do Aerossol

Para a caracterização do aerossol atmosférico, tem-se em conta propriedades químicas e físicas tal como o seu número, a massa, a concentração, a dimensão, as propriedades ópticas que se observam e a composição química.

É no entanto a dimensão das partículas que prende a atenção dos estudiosos, uma vez que desta propriedade física dependem aspectos como a velocidade de deposição das partículas, a massa e volume, assim como o transporte dos aerossóis, e os seus efeitos na saúde seja ambiental ou humana.

Uma vez que as partículas sólidas se apresentam na atmosfera com uma forma irregular, foi adoptada uma nomenclatura de classificação para o tamanho das partículas denominado diâmetro aerodinâmico equivalente (DAE) em que as propriedades físicas das partículas são avaliadas. O DAE é então o diâmetro de uma partícula esférica de densidade unitária que tem a mesma velocidade de sedimentação que a partícula em estudo e é expresso em μm (Seinfeld e Pandis, 2006).

Na atmosfera, as partículas podem sofrer alterações na composição e até mesmo na dimensão como resultado de processos de condensação de material gasoso, de evaporação,

coagulação, reacções químicas e pela activação das partículas pelo vapor de água na formação de nevoeiro ou gotas de chuva nas nuvens (Almeida, 2004).

Neste trabalho, partículas com DAE igual ou inferior a $10\text{ }\mu\text{m}$ serão designadas por PM_{10} e partículas com DAE igual ou inferior a $2,5\text{ }\mu\text{m}$ serão designadas por $\text{PM}_{2,5}$.

1.5.1 Formação das Partículas

Os aerossóis atmosféricos consistem em partículas cujos diâmetros variam entre em menos de 10 nanómetros a mais de 100 micrómetros.

Para partículas que geralmente apresentam um diâmetro inferior a $2,5\text{ }\mu\text{m}$ usa-se a denominação partículas finas, enquanto as partículas com um diâmetro superior são partículas grosseiras (Seinfeld e Pandis, 2006). Estas duas fracções formam-se de forma bem distinta, sofrem processos de transformação e remoção igualmente distintas, as composições químicas e as propriedades ópticas são diferentes e até mesmo a sua deposição na via respiratória é significativamente diferente.

A fracção fina é ainda subdividida em modos:

- Modo de Nucleação – abrange as partículas com diâmetros entre $0,005$ e $0,1\text{ }\mu\text{m}$ que resultam da nucleação homogénea e heterogénea de alguns gases como, por exemplo do SO_2 ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$), ou de conversão gás-partícula de gases emitidos a altas temperaturas quando em contacto com ar mais frio. A emissão directa destas partículas é rara, no entanto pode ocorrer a emissão de carbono elementar resultante de processos de combustão incompleta nesta gama de tamanho (Almeida, 2004).

Alguns autores, como Seinfeld e Pandis (2006), dividem esta fracção em dois modos: nucleação para partículas de diâmetro inferior a $0,01\text{ }\mu\text{m}$; e Aitken para partículas de diâmetro entre $0,01$ e $0,1\text{ }\mu\text{m}$.

- Modo de Acumulação – abrange as partículas de diâmetro entre $0,1$ e $2,5\text{ }\mu\text{m}$ que se formam por coagulação de partículas no modo de nucleação e da condensação de gases, emitidos directamente ou resultantes de reacções químicas, em partículas pré-existentes permitindo o seu crescimento. A origem natural desta

gama de partículas pode também envolver alguma contribuição do spray marinho e poeiras do solo (Almeida, 2004). Uma característica deste modo é o facto de processos de remoção serem menos eficientes causando a acumulação de partículas. Este modo constitui a maior área de superfície do aerossol e uma parte substancial da massa que o constitui (Seinfeld e Pandis, 2006).

O modo grosseiro (fracção grosseira das partículas) é constituído pelas partículas de diâmetro superior a $2,5 \mu\text{m}$ e resultam de processos mecânicos como a erosão do solo, efeito do vento sobre a crista das ondas e sua rebentação.

Na Figura 1-2 estão representados os diversos modos de partículas e os meios de formação associados:

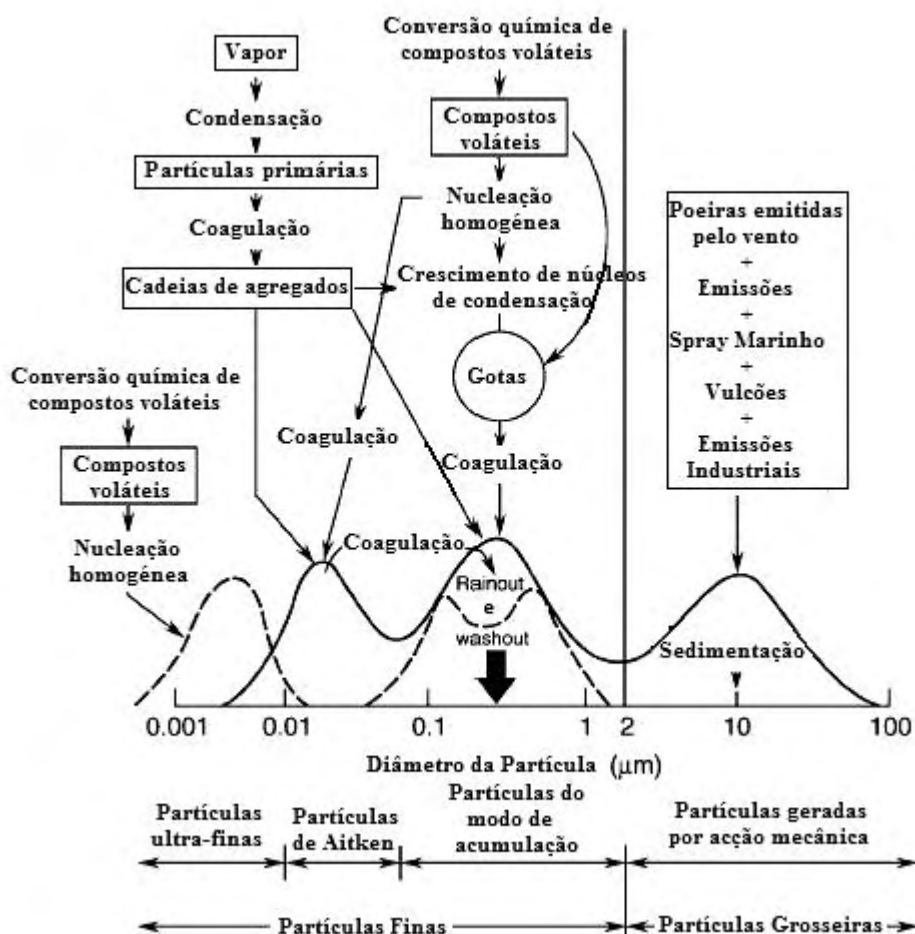


Figura 1-2 Características das partículas atmosféricas de acordo com o seu tamanho (adaptado de Finlayson-Pitts & Pitts, 2000)

Na Tabela 1-2 são apresentadas algumas propriedades associadas a partículas finas e grosseiras no aerossol atmosférico.

Tabela 1-2 Propriedades das partículas finas e grosseiras (adaptado de Seinfeld e Pandis, 2006)

| | Partículas Finas | Partículas Grosseiras |
|--------------------------------|---|--|
| Processos de Formação | Reacções químicas Nucleação Condensação Coagulação | Acções mecânicas Suspensão de poeiras |
| Composição | Sulfato Nitrato Amónio Ião de hidrogénio Carbono elementar Compostos orgânicos Água Metais | Poeiras suspensas Cinzas Elementos de origem mineral Pólen e esporos Pedacos de plantas e animais Material resultante do desgaste dos pneus |
| Solubilidade | Muito solúvel Higroscópico | Muito insolúvel Não higroscópico |
| Fontes | Combustão Conversão gás- partícula Fundições | Ressuspensão do solo Fontes biológicas Construção e demolição <i>Spray</i> marinho |
| Tempo de retenção | Dias a semanas | Minutos a dias |
| Distância de transporte | 100s a 1000s de km | 10s a 100s de km |

1.5.2 Ciclo de Vida das Partículas

O ciclo de vida de uma partícula na atmosfera é essencialmente constituído pela emissão, seguido da dispersão, transporte e transformação e, por fim remoção (Figura 1-3).

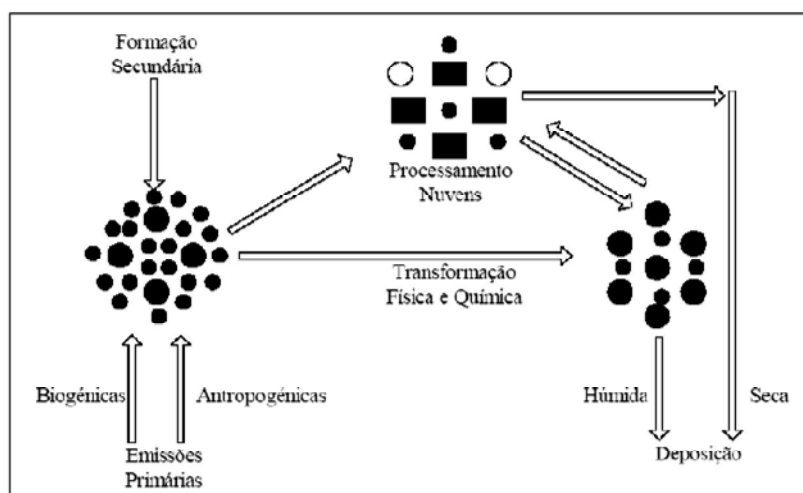


Figura 1-3 Representação esquemática do ciclo de vida das partículas na atmosfera (Oliveira, 2006)

A emissão resulta primariamente da actividade natural ou antropogénica (tema a ser abordado no capítulo 1.6 do presente trabalho e, secundariamente resultante de processos fotoquímicos. Os mecanismos de remoção serão descritos na secção seguinte.

1.5.3 Processos de Remoção do Aerossol

Como foi dito anteriormente, o modo de acumulação resulta em parte da coagulação de partículas do modo de nucleação. Este é o principal mecanismo de remoção de partículas para esse modo, uma vez que é tanto mais potenciado quanto menor for a dimensão da partícula (Almeida, 2004).

Também já foi referido que os mecanismos de remoção no modo de acumulação são menos eficientes, visto nenhum dos mecanismos envolvidos na deposição seca actuarem com eficiência (apresentam baixas velocidades de sedimentação gravítica e pequena mobilidade browniana). Desta forma, e dado que estas partículas são solúveis, são envolvidas nos processos de formação de nuvens e precipitação o que faz com que apresentem um tempo de residência semelhante ao da água na atmosfera que pode ir até aos 10 dias

A remoção da fracção grosseira ocorre por mecanismos de sedimentação, apresentando tempos de residência relativamente reduzidos e que por isso, ao contrário do que ocorre com a fracção fina, não se movimentam usualmente até longas distâncias. Tal facto deve-se à dimensão que estas partículas apresentam - sofrem sedimentação numa região próxima à fonte.

1.5.4 Características Químicas

Da mesma forma que os processos de formação e remoção de partículas são diferentes para as diferentes fracções da matéria partícula, as espécies químicas encontradas na fracção fina e fracção grosseira do aerossol são também distintas.

Na fracção fina da matéria particulada encontra-se essencialmente o sulfato, o nitrato, o ião amónio e compostos orgânicos e inorgânicos do carbono. São partículas essencialmente emitidas antropogenicamente ou formadas secundariamente e tendem a apresentar características ácidas. Na fracção grosseira estão incluídos materiais resultantes da crosta terrestre e do sal marinho apresentando características básicas. A fracção fina inclui ainda um enriquecimento de alguns metais pesados como o Pb, Cd, As, V e Ni emitidos por processos a altas temperaturas.

Na figura seguinte é representada a distribuição por tamanhos de diferentes iões na atmosfera.

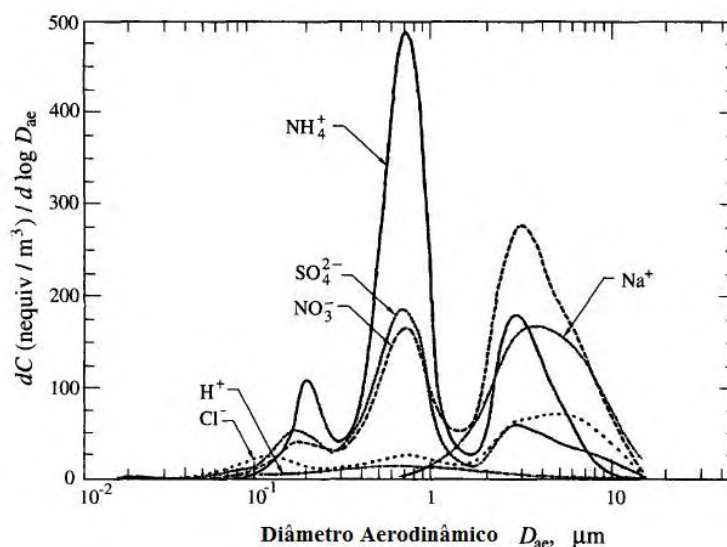


Figura 1-4 Distribuição dos aerossóis dos iões de sulfato, nitrato, amónia, cloro, sódio e hidrogénio por tamanhos (adaptado de Seinfeld e Pandis, 2006)

Sendo maioritariamente de origem secundária e, tal como é perceptível na figura, estes iões ocorrem principalmente na fracção fina do aerossol atmosférico.

Na tabela seguinte são apresentados valores de concentrações de diferentes constituintes do aerossol atmosférico para as distintas zonas (zonas remotas, zonas rurais e zonas urbanas) assim como a fracção em que ocorrem.

Tabela 1-3 Concentrações e distribuição por tamanhos de vários elementos encontrados no material particulado atmosférico em zonas remotas, rurais e urbanas (adaptado de Seinfeld e Pandis, 2006)

| Elementos | Modo ^a | Concentração (ng.m ⁻³) | | |
|-----------|-------------------|------------------------------------|-----------|------------|
| | | Remota | Rural | Urbana |
| Fe | F e G | 0,6-4.200 | 55-14.500 | 130-13.800 |
| Pb | F | 0,01-65 | 2-1.700 | 30-90.000 |
| Zn | F | 0,03-450 | 10-400 | 15-8.000 |
| Cd | F | 0,01-1 | 0,4-1.000 | 0,2-7.000 |
| As | F | 0,01-2 | 1-28 | 2-2.500 |
| V | F e G | 0,01-15 | 3-100 | 1-1.500 |
| Cu | F e G | 0,03-15 | 3-300 | 3-5.000 |
| Mn | F e G | 0,01-15 | 4-100 | 4-500 |
| Hg | - | 0,01-1 | 0,05-160 | 1-500 |
| Ni | F e G | 0,01-60 | 1-80 | 1-300 |
| Sb | F | 0-1 | 0,5-7 | 0,5-150 |
| Cr | F e G | 0,01-10 | 1-50 | 2-150 |
| Co | F e G | 0-1 | 0,1-10 | 0,2-100 |
| Se | F e G | 0,01-0,2 | 0,01-30 | 0,2-30 |

^a F - Fracção fina; G - Fracção grosseira

1.6 Fontes do Aerossol Atmosférico

O aerossol atmosférico, devido à sua variada composição, resulta de diversas fontes classificadas em dois grupos distintos de material particulado:

1. Fontes antropogénicas – resultam da acção humana sobre o ambiente, em que a contribuição por parte dos veículos e da produção industrial revelam-se importantes factores principalmente para a fracção fina da matéria particulada.
2. Fontes naturais – resultantes do próprio ambiente (solo, mar, incêndios e vulcões) e que levam essencialmente à formação de matéria particulada primária na fracção grosseira.

De acordo com a forma como se originam, e dependendo do tipo de emissão local, das condições meteorológicas e químicas da atmosfera, os aerossóis podem ainda ser classificados como:

1. Aerossóis primários – partículas que são directamente emitidas (antropogénica ou naturalmente) para atmosfera.
2. Aerossóis secundários – resultam de reacções químicas com material emitido gasoso que ocorrem na atmosfera e que dão origem à formação de material particulado

Na Figura 1-5 estão representados os principais mecanismos de formação de aerossol atmosférico de emissões directas e mecanismos subsidiários de formação dos mesmos.

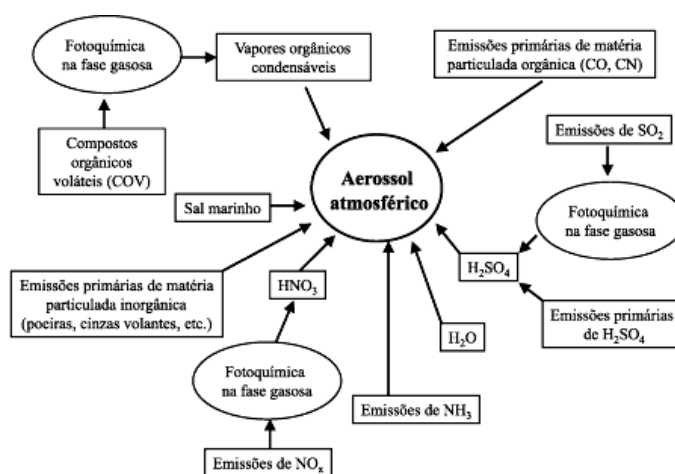


Figura 1-5 Representação esquemática dos mecanismos de formação do aerossol atmosférico (Alves, 2005)

1.6.1 Aerossol Natural

Como foi referido anteriormente, os aerossóis naturais resultam de fontes relacionadas com o ambiente. A sua quantificação permite avaliar o quão contaminado está o ar atmosférico a nível regional e global por acção de fontes como solo, mar e vulcões.

POEIRA DO SOLO

Principalmente caracterizados pelos elementos Al, Si, Ca, Mn e Fe (Viana *e tal*, 2008), o aerossol proveniente do solo pela acção do vento constitui uma importante fracção da matéria particulada sob a forma de aerossol primário grosseiro.

Os principais minerais nas partículas do solo são: Quartzo (SiO_2) – resistente à erosão; Feldspato – que constituem 50% das rochas da superfície terrestres; Hematite (Fe_2O_3) – o principal minério de ferro; Calcite (CaCO_3); Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$); Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); Argilas – como caulinite, illite, verniculite; e matéria orgânica – resultante de detritos animais e vegetais (Jacobson, 2002)

O aerossol mineral apresenta variada composição química e mineralógica estando dependente do local geográfico e das características geológicas a ele associadas, resultando principalmente da suspensão de poeiras a nível local e ocasionalmente do transporte por acção do vento como o caso de Poeiras do Norte de África.

Pacyna (1998) referiu que 20 a 30% dos elementos Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn têm origem do solo tal como 50% de Cr, Mn e V quantificados na atmosfera.

SAL MARINHO – MAR

Outra fonte importante (principalmente nas zonas costeiras) é a contribuição do aerossol marinho ou *spray* marinho. Este resulta da acção do vento sobre a superfície do oceano e da rebentação das ondas permitindo que pequenas bolhas de água do mar se dispersem em direcção ao continente.

Embora as bolhas de água transportadas se encontrem maioritariamente na fracção grosseira, algumas podem apresentar dimensões reduzidas permanecendo mais tempo na atmosfera e percorrendo longas distâncias.

De uma forma geral encontra-se na composição da água do mar constituintes como Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e K^+ . É possível ocorrer perda de cloro nas gotas do aerossol uma vez que este pode sofrer desgasificação na presença de ácidos solúveis como H_2SO_4 e HNO_3 (Jacobson, 2002).

Foram também encontrados metais pesados associados ao sal marinho como o As, Cu, Ni, Pb, V e Zn (Nriagu, 1989b).

O principal constituinte do *spray* marinho é o cloreto de sódio (NaCl) no entanto outras substâncias estão presentes como por exemplo sulfatos – Na_2SO_4 , MgSO_4 e K_2SO_4 .

VULCÕES

Nas regiões com actividade vulcânica, as partículas emitidas por essa mesma actividade contribuem em grande parte para a quantidade de PM_{10} presente na atmosfera durante as erupções. As mais importantes são as partículas de silicatos e os seus tamanhos variam entre $0,1\mu\text{m}$ e $100\mu\text{m}$. O magma contém 1-4% de gases em massa, vapor de água de cerca de 50-80% em massa e outros constituintes como o CO_2 , SO_2 , N_2 , CO , S_2 , Cl_2 , H_2 , HCl e Fe (Jacobson, 2002).

EMISSÕES BIOGÉNICAS

As emissões biogénicas estão geralmente associadas aos dois tipos de formação de aerossol. As emissões de origem primária são constituídas por pólen, fragmentos de plantas e partículas microbianas (Alves, 2005), sendo classificado por bio-aerossol. As emissões biogénicas de origem secundária resultam a emissão de vapores orgânicos para a atmosfera durante o processo de respiração das plantas e por isso são emissões características de zonas florestais. O sulfato particulado poderá também ser formado secundariamente através da oxidação do sulfureto de dimetilo produzido pelo fitoplâncton marinho (Almeida, 2004).

Este tipo de emissões pode também estar na origem de alguns metais pesados na atmosfera, como por exemplo As, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb e Zn, e também Se Hg e Mo (Nriagu, 1989b).

1.6.2 Aerossol Antropogénico

Como já foi referido anteriormente, os aerossóis antropogénicos resultam da acção humana, no entanto podem ter diversas origens. Neste subcapítulo serão referidas características de diferentes fontes antropogénicas.

VEÍCULOS AUTOMÓVEIS

Os transportes são uma importante fonte de poluentes atmosféricos como o CO, CO₂, NO_x, MP, SO₂ e COV's.

A emissão por parte de veículos rodoviários está associada à combustão, à abrasão dos pneus – essencialmente caracterizada pela emissão de zinco – ao desgaste dos travões e à ressuspensão da poeira do solo – caracterizado pela emissão de Fe, Cr, Al – e dependendo do veículo, do tipo de combustível (diesel – cujas emissões são compostas por partículas de fuligem, hidrocarbonetos voláteis e sulfato – gasolina ou gás natural), condições do motor e o modo de condução que afectam a emissão resultante dos veículos automóveis (Almeida, 2004).

De uma forma generalizada, os principais constituintes desta fonte são Zn, Mo, Ni, Cu, Ag, Cd, Sb, Br, Se e carbono aos quais se adiciona também Fe, Ba, Ca, Al e NO₃⁻ obtido secundariamente a partir da oxidação fotoquímica do NO_x (Viana *et al*, 2008).

EMISSÕES INDUSTRIAIS

Outra importante fonte de matéria particulada é a emissão proveniente das indústrias. Devido às diversas actividades industriais e tecnologias usadas, os aerossóis atmosféricos resultantes destas fontes apresentam uma grande variabilidade na composição e dimensão. Embora a determinação da origem dos aerossóis provenientes de grandes indústrias seja possível devido aos diversos estudos já realizados, a determinação da contribuição das pequenas indústrias é ainda incerta.

As emissões provenientes de centrais de produção de energia são responsáveis por uma grande parte dos aerossóis resultantes da combustão de combustíveis fósseis (Pacyna, 1998). As centrais que usam o fuel como combustível são as principais responsáveis da emissão de V, Ni e Fe, as centrais que optam pela queima de carvão são as principais

fontes de Fe, Zn, Pb, V, Mn, Cr, Cu, Ni, As, Co, Cd, Sb, Hg e fonte de parte do aerossol secundário de sulfato (Pacyna *et al*, 1995).

Devido a estes factos, têm sido implementadas medidas para a diminuição da emissão de material particulado. As centrais optam, cada vez mais, por combustíveis menos poluentes como o gás natural e, por tecnologias de fim de linha como ciclones e precipitadores electrostáticos que permitem a remoção de cerca de 99,5% das partículas (Almeida, 2004) e lavadores de gases para remoção de SO₂.

As fundições de metais resultantes de indústrias metalúrgicas são processos que contribuem para a emissão de fracção fina de elementos como As, Cd, Cu, In e Zn assim como de Sb e Se (Pacyna *e tal*, 1995).

A incineração de resíduos sólidos urbanos, embora não apresente um peso significativo para a emissão total, também representa uma fonte na emissão associadas a cinzas constituídas por metais pesados, fuligem e gases de combustão que dependem do tipo de combustível e do material a ser incinerado.

Os principais metais presentes nas cinzas volantes resultantes da incineração são Zn, Fe, Hg, Pb, Sn e Mn (Jacobson, 2002).

QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS NA INDÚSTRIA

As emissões da queima de combustíveis fósseis resultam da combustão em caldeiras, calefactores e fornalhas associadas à indústria, estabelecimentos comerciais e residenciais.

Dependendo do tipo de combustível, do tipo de processo e técnicas empregues, a matéria particulada emitida apresenta variabilidade em termos de constituição sendo esta uma importante fonte de CN, SO₄²⁻, metais como V, Ni, Fe, Zn, Mn, Cr, Cu, As, Sb, Se, Co, Be, Hg, Mo, Sn e cinzas (Jacobson, 2002).

COMBUSTÃO DOMÉSTICA

No passado, a necessidade e a falta de recursos mais limpos induziu o uso excessivo de carvão para aquecimento e confecção de alimentos, conduzindo a emissões

primárias de partículas para o ambiente. Esta foi a principal fonte, durante muitos anos, deste aerossol na Europa.

Com o passar do tempo, graças à sensibilização e intervenção por parte de diversas entidades e, o consequente recurso a outros tipos de combustíveis fósseis permitiram que a emissão de partículas por combustão doméstica diminuísse. No entanto, presentemente, ainda se verificam elevadas concentrações de partículas nos meses de Inverno como resultado possível da queima de combustíveis fósseis e biomassa nos sistemas de aquecimento.

CONSTRUÇÕES, PEDREIRAS E EXPLORAÇÕES MINEIRAS

O uso do solo associado à exploração mineira e pedreira e, a construção e demolição contribuem para a quantificação de parte do material particulado.

Este tipo de fonte pode estar na origem da emissão de partículas – embora não de uma forma tão acentuada como outras fontes – e com dimensões superiores a $3\mu\text{m}$ e até superiores a $10\mu\text{m}$, dependendo do tipo de acção mecânica aplicada, do tipo de rocha e da velocidade do vento verificadas (Almeida, 2004).

INDÚSTRIA DE CIMENTO E CERÂMICA

A indústria de cimentos e cerâmicas contribuem igualmente para a emissão de material particulado de fonte primária essencialmente na fracção grosseira. No entanto, também poderá contribuir para a fracção fina aquando do uso de processos que implicam elevadas temperaturas tal como sugeriu Pacyna (1998).

Devido à semelhança entre as emissões na produção de cimento e cerâmica, torna-se difícil diferenciar a contribuição de cada uma das fontes para a quantidade de partículas a partir de modelos no receptor.

INCENDIOS/QUEIMA DE BIOMASSA

Os incêndios e, consequente ressuspensão do solo são importantes fontes de PM_{10} contribuindo para a produção de gases como o CO_2 , CO , CH_4 , SO_2 e NO_x assim como para a emissão de partículas como as cinzas, fibras de plantas, poeiras do solo e “soot”

(Carbono Negro + Carbono Orgânico) (Jacobson, 2002). O material pirogénico como o carbono negro, carbono orgânico e compostos inorgânicos resultantes surgem principalmente na fracção fina sendo facilmente ressuspenso pelo vento (Almeida, 2004).

Mesmo representando episódios não constantes, estas emissões são significativas em áreas florestais onde os incêndios são recorrentes. Nos últimos anos, Portugal foi marcado por inúmeros incêndios de larga escala, cuja extensão de área ardida é, entre outros factores, dependente do ciclo hidrológico do respectivo ano, assim como de ondas de calor que se verificam principalmente no Verão. Por exemplo, em 2003 contabilizou-se cerca de 424.000ha de área total ardida (AFN, 2004) enquanto que em 2008 esse valor baixou para cerca de 17.000ha de área total ardida (AFN, 2009).

AGRICULTURA

As emissões resultantes da agricultura representam uma importante fonte para a formação de aerossóis orgânicos secundários, dado que grandes áreas agrícolas emitem compostos orgânicos gasosos que uma vez na atmosfera actuam como precursores destes. Estas emissões podem resultar do uso de fertilizantes e pesticidas, na preparação do solo para a agricultura e na colheita e queimadas para limpeza de terrenos. A actividade agrícola é uma fonte significativa de amónia (Seinfeld e Pandis, 2006), que na presença de ácidos sulfúrico e nítrico resultantes da queima de combustíveis fósseis originam sulfato de amónio e nitrato de amónio respectivamente.

EMISSIONES FUGITIVAS

Por vezes pode ocorrer a detecção de partículas de aerossol que não foram emitidas por um ponto pré-definido. Essas emissões são denominadas por emissões fugitivas. Podem ser de origem industrial – resultantes da acção do vento em depósitos durante cargas, descargas e transferências de materiais – e de origem não industrial – resultantes do tráfego em estradas não pavimentadas, agricultura, construções e até incêndios.

Na tabela seguinte são apresentadas sumariamente as principais emissões para as diferentes fontes de aerossol atmosférico:

Tabela 1-4 Principais fontes de aerossol atmosférico e emissões associadas

| Emissões | Partículas emitidas |
|--------------------------------|---|
| Industriais | |
| Fundições | Fe, Cd, Zn |
| Centrais Eléctricas a petróleo | V, Ni, Fe |
| Centrais Eléctricas a carvão | Fe, Zn, Pb, V, Mn, Cr, Cu, Ni, As, Co, Cd, Sb, Hg |
| Indústria do Aço | Fe, Zn, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb |
| Incineração de RSU | Zn, Fe, Hg, Pb, Sn, As, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Sb |
| Spray marinho | H ₂ O, Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺ , K ⁺ |
| Poeiras do Solo | Al, Si, Ca, Fe, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn, Cr, Mn, V |
| Vulcões | CO ₂ , CO, S ₂ , Cl ₂ , SO ₂ , N ₂ , H ₂ , HCl, F ₂ |
| Queima de Biomassa | CO, CO ₂ , CH ₄ , NO _x , partículas, cinzas, detritos de plantas, matéria orgânica e "soot" (Carbono Negro + Carbono orgânico) |
| Biogénicas | pólen, fragmentos de plantas, partículas microbianas, SO ₄ ²⁻ e metais pesados |
| Veículos automóveis | CO, CO ₂ , NO _x , PM, SO ₂ , COVs, Fe, Cr, Al, Zn, Mo, Ni, Cu, Ag, Cd, Sb, Br, Se, Ba, Ca |

1.7 Efeitos do Aerossol Atmosférico

A poluição atmosférica é actualmente um dos principais problemas a afectar o ambiente sendo definida como a condição atmosférica na qual as substâncias presentes encontram-se a uma concentração mais elevada que as concentrações normalmente verificadas, produzindo efeitos negativos nos seres humanos, animais vegetação, materiais e também no balanço térmico do planeta e na pluviosidade (Oliveira, 2006).

1.7.1 Impactos no clima

O clima depende do balanço radiativo da Terra (Figura 1-6) – equilíbrio entre a energia absorvida da radiação solar e a energia emitida sob a forma de radiação – em que factores como a composição atmosférica, fracção de cobertura de nuvens, albedo de superfície, perfil vertical de variáveis termodinâmicas entre outros afectam o equilíbrio mencionado.

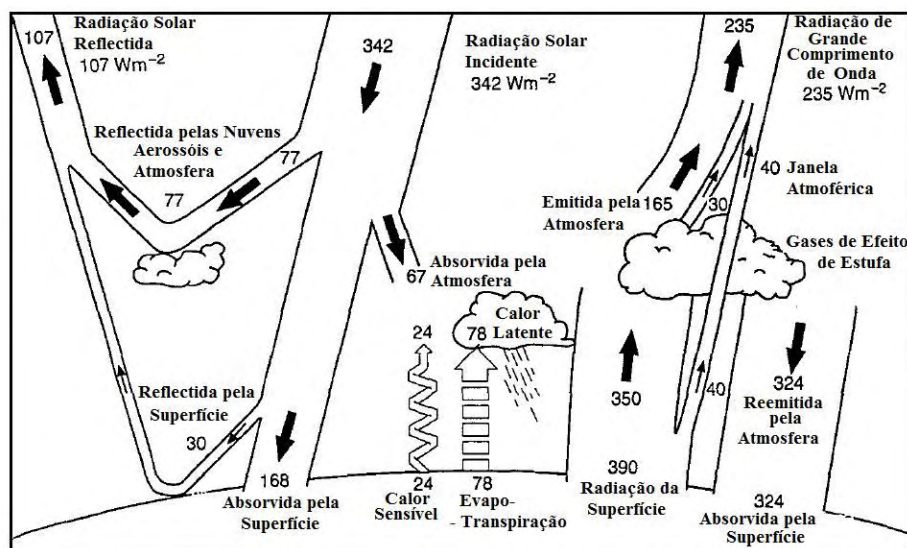


Figura 1-6 Esquema representativo do balanço radiativo da Terra (adaptado de Seinfeld e Pandis, 2006)

A alteração ao equilíbrio radiativo devido a perturbações externas faz com que o sistema climático evolua em direcção a um novo equilíbrio, podendo resultar no aquecimento ou arrefecimento do planeta (Pauliquevis, 2005).

As perturbações externas ao equilíbrio radiativo podem ser de origem natural ou antropogénicas – como emissões vulcânicas e industriais, emissão de gases com efeito de estufa – e produzem efeitos directos e indirectos (Oliveira, 2006). Os efeitos directos resultam da dispersão, absorção e emissão de energia electromagnética por parte das partículas proporcionando uma redistribuição da energia da radiação solar. A interferência das partículas depende da sua dimensão e composição química (Almeida, 2004). Os efeitos indirectos incluem o efeito do albedo das nuvens, o efeito no tempo de vida das nuvens, efeitos termodinâmicos e de glaciação (Pöschl, 2005). A importância associada às nuvens prende-se no facto de que estas cobrem uma significativa percentagem da superfície terrestre e actuam no equilíbrio radiativo de duas formas: as nuvens mais baixas e grossas reflectem radiação para o espaço; as nuvens mais altas e finas transmitem a radiação solar e ao mesmo tempo bloqueiam a passagem de radiação infravermelha emitida pela terra (Artaxo *et al*, 2006).

Os efeitos directos e indirectos causados pelo aerossol são apresentados na figura seguinte:

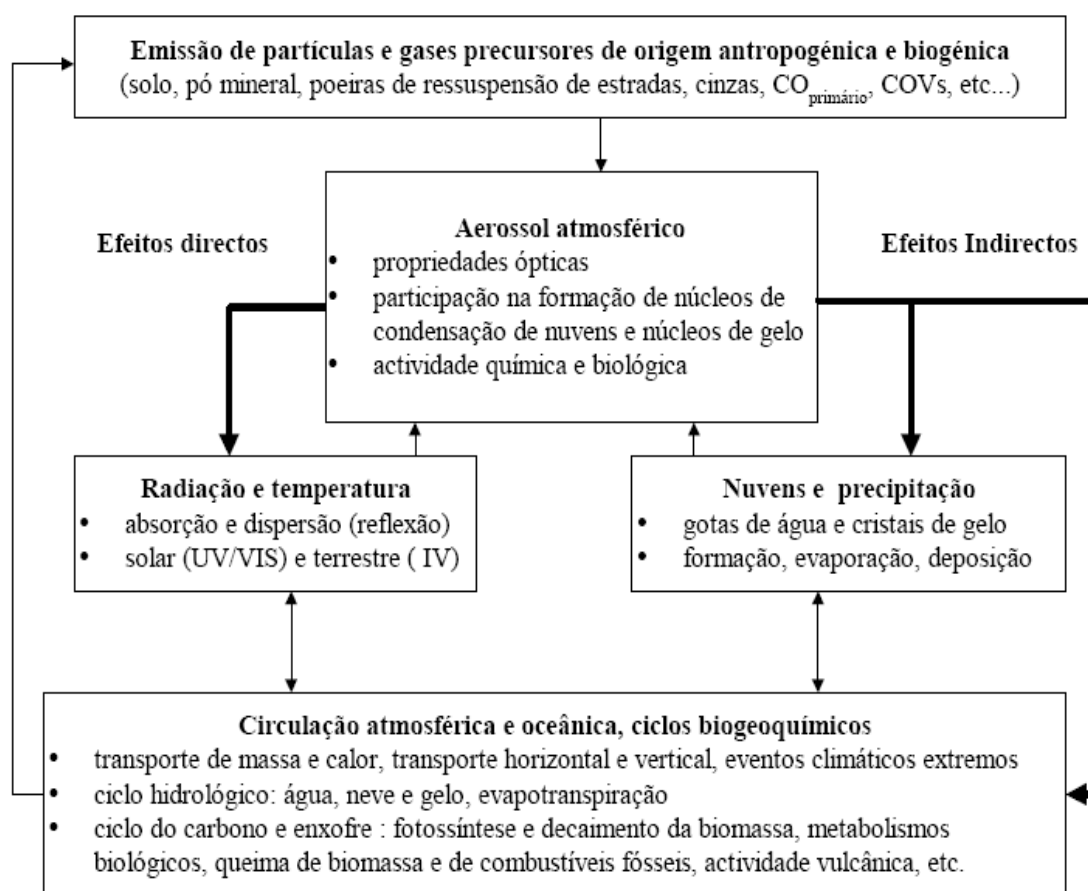


Figura 1-7 Efeitos causados pelo aerossol atmosférico no balanço radiativo terrestre (Oliveira, 2006)

1.7.2 Impactos na Saúde

Um dos principais alvos do estudo dos aerossóis atmosféricos é, como já foi referido, o impacto que estes têm na saúde humana. Na realidade, estudos epidemiológicos apontam para uma elevada morbilidade e até mortalidade directamente relacionados com fenómenos de poluição atmosférica (Figura 1-8) (Dominici *e tal*, 2006).

A imagem seguinte representa de forma simplificada, os principais efeitos da poluição atmosférica na saúde e a relação da sua intensidade com a proporção de pessoas afectadas.

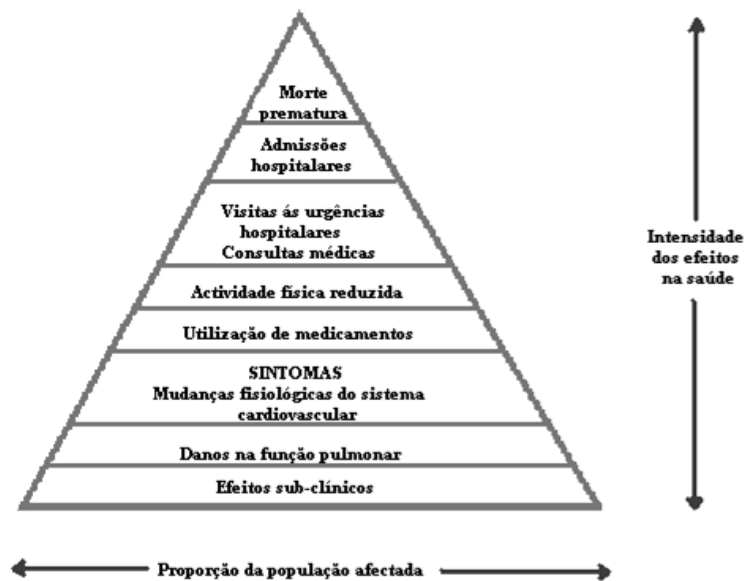


Figura 1-8 Representação dos efeitos na saúde vs proporção de população afectada (OMS, 2005)

Este efeito dos aerossóis na saúde tornou-se bem evidente a Dezembro de 1952 em Londres quando, devido a um fenómeno de inversão térmica que inibiu a dispersão, se formou uma nuvem de poluentes que permaneceu durante três dias consecutivos. Verificou-se nesta mesma data um padrão semelhante entre o número de mortes e as concentrações de poluentes como se pode verificar na figura seguinte (Dias, 2008):

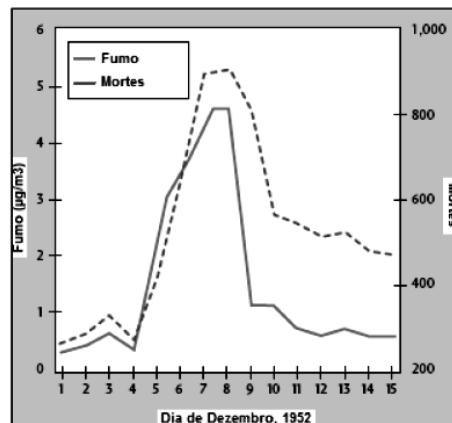


Figura 1-9 Variação das concentrações de poluentes e de mortes em Londres (Dias, 2008)

O risco associado à inalação depende das características como a dimensão, forma, densidade e reactividade das partículas, e da zona do aparelho respiratório em que estas se depositam. A composição química das partículas condiciona a forma como estas reagem com a superfície de deposição – compostos ácidos por vezes reagem com as paredes dos alvéolos pulmonares, enfraquecendo as defesas naturais do organismo; outros constituintes

como os metais pesados, podem-se dissolver nos tecidos pulmonares, causando graves efeitos na saúde que se manifestam apenas após exposição prolongada.

As partículas grosseiras tendem a depositar-se na região bronquial, nariz e laringe enquanto, que as partículas finas depositam-se na periferia dos pulmões, principalmente nos bronquíolos e alvéolos pulmonares (Schwartz, 1993).

Na figura seguinte está representada a fracção de partículas que se depositam nas diversas regiões do sistema respiratório e os tamanhos aerodinâmicos equivalentes associados:

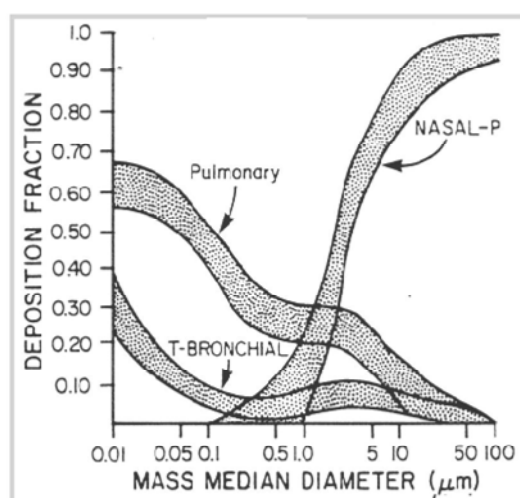


Figura 1-10 Deposição das partículas no aparelho respiratório

1.7.3 Impactos nos Ecossistemas

Como foi referido anteriormente, uma vez na atmosfera, as partículas sofrem processos de remoção seja por mecanismos de deposição seca (sedimentação) seja por deposição húmida.

Se por um lado esta deposição apresenta vantagens a nível de teores de partículas inaláveis – diminuindo a acumulação a longo prazo de concentrações muitas vezes prejudiciais à saúde – e também a neutralização de chuvas ácidas, por outro contribui para efeitos negativos a nível dos ecossistemas.

Verifica-se acidificação do solo quando poluentes ácidos sofrem deposição e como consequência agriculturas e florestas são significativamente afectadas. Assim como também ocorre eutrofização de meios aquáticos por deposição de nitrato afectando os

ecossistemas marinhos e os próprios animais. Este tipo de pressões pode alterar a estrutura, função, diversidade e até a sustentabilidade dos ecossistemas (EPA 2004a).

Os efeitos podem ser directos – resultando da deposição de partículas como poeiras originárias da emissão industrial – ou indirectos – em que o meio afectado (aquático ou terrestre) sofre degradação (EPA 2004a).

1.7.4 Impactos no Património

Seinfeld (1986) defendeu que levados níveis de matéria particulada contribuem para a sujidade verificada em estruturas e tecidos e que, partículas ácidas ou alcalinas nomeadamente as que apresentam enxofre na sua constituição, levam à corrosão de materiais como pedras, tintas, fios eléctricos e têxteis.

Na realidade as chuvas ácidas e deposição seca de material ácido contribuem para a degradação de património verificada em edifícios, pontes, monumentos culturais como estátuas ou lápides, corroendo o material que as formam, reduzindo significativamente a beleza e o seu valor patrimonial.

1.7.5 Impactos na Visibilidade

Um dos impactos mais perceptíveis da poluição atmosférica é a degradação da visibilidade. Propriedades como a composição da atmosfera em termos de quantidade de gases e partículas no ar influenciam a dispersão e absorção da luz, interferindo na percepção visual humana com o aumento da distância ao objecto (Seinfeld, 1986).

A absorção de determinados comprimentos de onda na gama do visível por parte das partículas é o que origina as diferentes colorações na atmosfera. Por outro lado, a dispersão é a principal responsável pela diminuição da visibilidade, uma vez que a luz ao ser dispersada pelas partículas, sofre deflexão na direcção.

Os principais aerossóis associados à degradação da visibilidade são o sulfato – que potencia a turbidez na atmosférica – o material particulado e o carbono elementar. Também o aerossol mineral influencia a visibilidade de uma forma negativa essencialmente quando ocorrem episódios de tempestades de poeiras ou até mesmo em casos de resuspensão do solo (Almeida, 2004).

1.8 Enquadramento Legal

Com o intuito controlar a emissão de poluentes para a atmosfera e de garantir a protecção humana e dos ecossistemas, valores limites para os diversos poluentes foram estudados relacionando a concentração destes e os impactos que apresentam.

Neste capítulo será apresentada a legislação em vigor na União Europeia e a nível nacional, assim como valores propostos pela EPA – *Environmental Protection Agency* – e pela OMS – *Organização Mundial de Saúde*.

1.8.1 Legislação Europeia

De modo a uniformizar e a promover o desenvolvimento dos diferentes Estados Membros, a União Europeia tem desenvolvido políticas estratégicas comuns a todos como é o caso da política ambiental. Desta forma, a União Europeia aprovou a *Directiva 96/62/CE do Conselho de 27 de Setembro de 1996*, para a avaliação e gestão da qualidade do ar contendo esta, as linhas base para a protecção da qualidade do ar nos diferentes Estados Membros.

Vulgarmente designada como “*Directiva Quadro do Ar*” ou “*Directiva-Mãe*” tem como objectivos a atingir:

- Definir e estabelecer objectivos para a qualidade do ar ambiente no território nacional, a fim de evitar, prevenir ou limitar os efeitos nocivos sobre a saúde humana e sobre os ecossistemas;
- Avaliar, com base em métodos e critérios comuns, a qualidade do ar ambiente;
- Obter informações adequadas sobre a qualidade do ar ambiente e disponibilizar ao público, nomeadamente através de limiares de alerta;
- Preservar a qualidade do ar ambiente sempre que esta seja compatível com o desenvolvimento sustentável e melhorar sempre que possível.

A partir desta “*Directiva-Mãe*” foram definidas as designadas “*Directivas-Filhas*” – *Directiva 99/30/CE de 22 de Abril*, que estipula os valores limite para dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas em suspensão e chumbo no ar

ambiente; *Directiva 2000/69/CE de 16 de Novembro*, que estipula os valores limite para o benzeno e o monóxido de carbono no ar ambiente; *Directiva 2002/3/CE de 12 de Fevereiro* que clarifica o estabelecimento de objectivos a longo prazo, valores alvo e limiares de alerta e informação à população para ozono no ar ambiente; *Directiva 2004/107/CE de 15 de Dezembro*, que estipula os valores alvo para as concentrações médias anuais de metais pesados (As, Ni, Cd) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos determinados na fracção de partículas inaláveis (PM₁₀) e determina metodologias para avaliar as concentrações e deposição destas substâncias. No ano 2008 uma nova Directiva Quadro foi aprovada – a *Nova Directiva Quadro 2008/50/CE* – que reúne toda a informação existente nas três primeiras “*Directivas-Filhas*” – *Directiva 99/30/CE*, *Directiva 2000/69/CE* e *Directiva 2002/3/CE* (Figura 1-11).

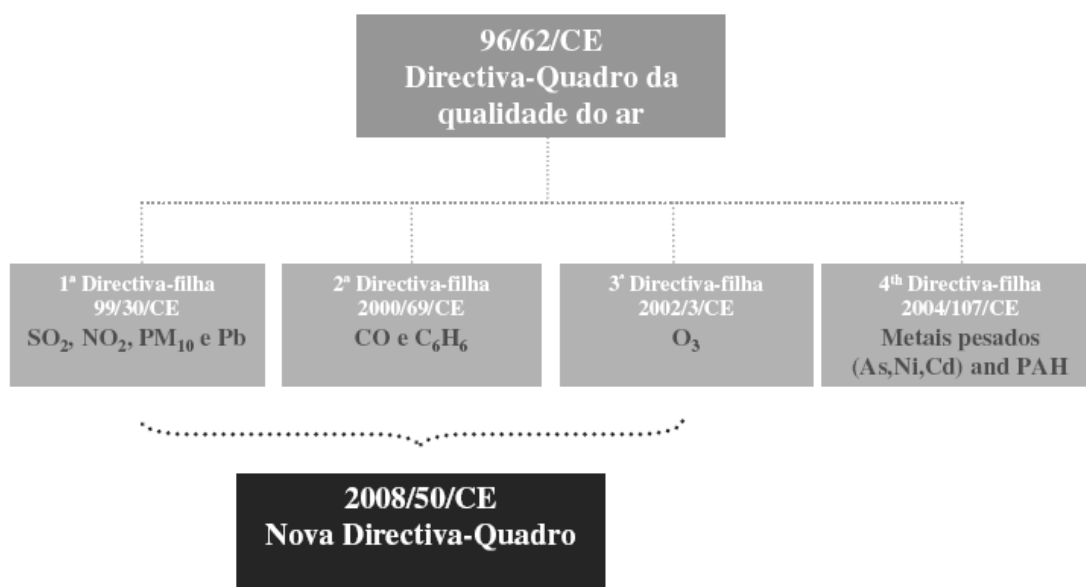


Figura 1-11 Directivas da qualidade do ar actualmente em vigor

1.8.2 Legislação Nacional

Sendo Portugal um Estado Membro da União Europeia, o quadro legal nacional que actualmente regula a gestão da qualidade do ar resume-se à transposição para o direito nacional das Directivas referidas anteriormente.

Tabela 1-5 Legislação Nacional para a qualidade do ar

| Direito Europeu | Direito Nacional |
|---|---|
| Directiva 96/62/CE de 27 de Setembro | Decreto-Lei n° 276/99 de 23 de Julho |
| Directiva 99/30/CE de 22 de Abril | Decreto-Lei n° 111/2002 de 16 de Abril |
| Directiva 2000/69/CE de 16 de Novembro | |
| Directiva 2002/3/CE de 12 de Fevereiro | Decreto-Lei n° 320/2003 de 20 de Dezembro |
| Directiva 2004/107/CE de 15 de Dezembro | Decreto-Lei n° 351/2007 de 23 de Outubro |

Na Tabela 1-5 são apresentados os Decretos-Lei que resultaram da transposição das Directivas.

A transposição das referidas Directivas para o direito português trouxe profundas alterações na forma de encarar a gestão da qualidade do ar demonstrando uma extrema e permanente preocupação com a informação das populações.

Os valores limite dos principais poluentes são apresentados na seguinte tabela:

Tabela 1-6 Valores limite para PM₁₀, PM_{2,5}, NO₂, CO, SO₂, Pb, As, Ni, Hg e Cd

| | <i>Diário</i> | <i>Anual</i> | <i>Octo-horário ou horário</i> |
|------------------------|--|---|--|
| PM₁₀ | 50 µg/m ³ (35 excd/ano – 2005 a 2010) (7 excd/ano – a partir de 2010) | 22 µg/m ³ para 2009 20 µg/m ³ a partir de 2010 | - |
| NO₂ | 210 µg/m ³ para 2009 200 µg/m ³ para 2010 (18 excd/ano) | 42 µg/m ³ para 2009 40 µg/m ³ para 2010 | - |
| CO | - | - | 10000 µg/m ³ (octo-horario) |
| SO₂ | 125 µg/m ³ (3 excd/ano) | - | 350 µg/m ³ (horario) (24 excd/ano) |
| Pb | - | 500 ng/m ³ | - |
| As | - | 4 – 13 ng/m ³ | - |
| Ni | - | 10 – 50 ng/m ³ | - |
| Hg | - | 50 ng/m ³ | - |
| Cd | - | 5 ng/m ³ | - |

1.8.3 Valores Limite Propostos Pela EPA

A EPA, apresentou em 1997 no documento *National Ambient Air Quality Standard for Particulate Matter* os valores limite anuais e diários. Em 2006, o valor limite diário

relativo a concentrações de $PM_{2,5}$ foi revogado, estando actualmente em vigor o valor proposto em 2006.

Os valores limite são apresentados na tabela seguinte:

Tabela 1-7 Valores Limite propostos pela EPA para as PMs

| | <i>Valor Limite Diário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i> | <i>Valor Limite Anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i> |
|------------|--|---|
| PM_{10} | 150 | 50 |
| $PM_{2,5}$ | 35 | 15 |

1.8.4 Valores Limite Propostos Pela OMS

A Organização Mundial de Saúde aprovou os valores limite para matéria particulada, ozono, dióxido de azoto e dióxido de enxofre e tornou-os públicos no documento *Air Quality Guidelines* em 2005.

Os valores limite são apresentados na Tabela 1-8:

Tabela 1-8 Valores limite propostos pela OMS para as PMs, O_3 , NO_2 e SO_2

| | <i>Valor Limite em $\mu\text{g}/\text{m}^3$</i> | | | | |
|------------|--|---------------|---------------------|----------------|-------------------|
| | <i>Anual</i> | <i>Diário</i> | <i>Octo-horário</i> | <i>Horário</i> | <i>10 Minutos</i> |
| PM_{10} | 20 | 50 | - | - | - |
| $PM_{2,5}$ | 10 | 25 | - | - | - |
| O_3 | - | - | 100 | - | - |
| NO_2 | 40 | - | - | 200 | - |
| SO_2 | - | 20 | - | - | 500 |

1.9 Estado da Arte

Os poluentes atmosféricos afectam gravemente a saúde, os ecossistemas e potenciam a desvalorização do património. É necessário investir numa boa gestão da qualidade do ar, controlando emissões com o objectivo de minimizar tais efeitos e garantir uma qualidade de vida viável.

O combate à poluição atmosférica assenta em conhecer as concentrações dos diversos poluentes na atmosfera, as fontes emissoras associadas e analisar a qualidade do ar ao longo do tempo.

O interesse científico pelos aerossóis atmosféricos mostrou-se mais intenso a partir do século XVIII quando surgiram tentativas de conhecer e explicar a origem e os efeitos que advinham da matéria particulada. Dos estudos realizados, começaram a surgir relações fonte-receptor, como a associação de episódios de nevoeiro ou neblina e também redução de visibilidade a incêndios florestais ocorridos e, episódios de poluição atmosférica associado a poeiras do Norte de África.

Com o decorrer dos tempos e o evoluir da tecnologia, diversas metodologias foram desenvolvidas e actualmente, no que diz respeito à identificação de fontes dos aerossóis atmosféricos, existem estudos desenvolvidos e publicados para os diferentes continentes.

Na Europa, anualmente são publicados diversos estudos relativos às fontes dos aerossóis atmosféricos. As principais metodologias aplicadas são:

- Métodos baseados na avaliação de dados monitorizados – em que se procede ao tratamento numérico dos dados para a identificação das fontes, como por exemplo:
 - Correlação entre teores de concentração e a direcção do vento para a determinação de possíveis fontes;
 - Correlação entre concentrações de gases poluentes e os teores de matéria particulada para a determinação de possíveis associações;
 - Distinção entre contribuições rurais e urbanas
 - etc.
- Métodos baseados em inventários de emissões e/ou dispersão de poluentes – usados para determinar impactos em cenários de poluição e adoptar estratégias de prevenção.
- Métodos baseados na análise estatística para dados obtidos no receptor – recorrendo a modelização no receptor.

Os modelos de receptor datam dos anos de 1960 quando começam a ser aplicados métodos como análise de componentes principais e métodos estatísticos de multivariável para dados de qualidade do ar (Hopke, 1991).

Actualmente são várias as metodologias desenvolvidas para determinar possíveis fontes de aerossóis atmosféricos com recurso a modelização no receptor. Existem dois tipos de modelos no receptor, balanço químico mássico e modelos de multivariável (Figura 1-12).

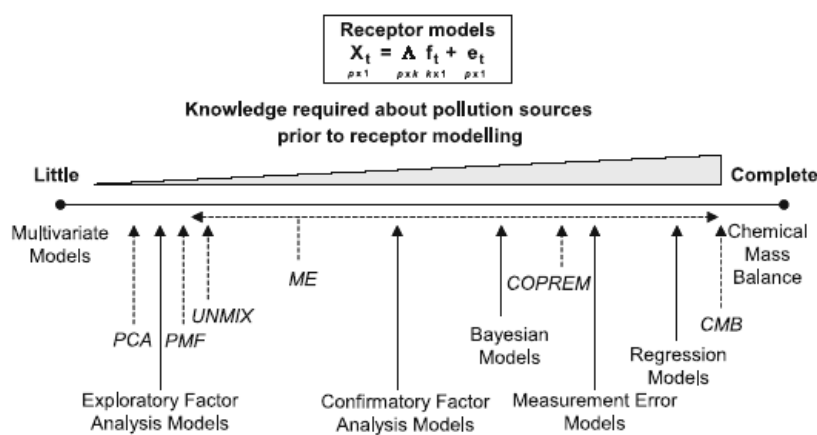


Figura 1-12 Métodos de determinação de fontes de aerossóis atmosféricos usando modelos de receptor. Os modelos são apresentados em itálico com setas a tracejado (Viana *et al*, 2008)

O Balanço Químico Mássico – BQM (*Chemical Mass Balance – CMB*) – recorre às características químicas e físicas dos gases e partículas amostradas para a classificação da contribuição de diferentes fontes para os teores de poluentes medidos no receptor. Desta forma, é necessário o conhecimento das emissões características das principais fontes. O BQM consiste numa solução pelo método dos mínimos quadrados de um conjunto de equações lineares que exprime cada concentração no receptor de uma espécie química como uma soma linear de produtos da composição na origem e a contribuição da fonte (Hopke, 1991). Para isso, parte da hipótese que a massa depositada no filtro é uma combinação linear das massas emitidas por cada fonte e que a sua composição química não sofre alterações durante o transporte e colheita (Pio e Castro, 1994). Uma característica importante do BQM é que os aerossóis secundários não deverão ser incluídos como perfis de uma fonte de emissão mas sim os compostos químicos individualizados podendo conduzir frequentemente a erros de interpretação de resultados representando uma limitação do método (Viana *et al*, 2008).

Os modelos de multivariável são um método de análise de factores muitas vezes usado uma vez que permite a determinação tanto da origem como da composição das fontes sem o conhecimento prévio das principais fontes e emissões associadas.

A Análise de Componentes Principais – ACP (*Principal Component Analysis – PCA*) – é um método de multivariável frequentemente aplicado. As possíveis fontes são identificadas com os componentes principais resultantes que explicam a maior parte da variância da matriz de dados. Os factores obtidos por ACP raramente apresentam significado físico, sendo necessário recorrer a rotação dos eixos para obter uma maior correlação entre as variáveis de modo a obter como solução um factor que represente uma fonte emissora correlacionada com um pequeno número de variáveis, no entanto ainda não se encontrou uma rotação totalmente satisfatória (Henry, 1987). Existem vários métodos para efectuar a rotação os quais incluem a rotação ortogonal – os componentes permanecem não correlacionáveis – e a rotação oblíqua – que permite alguma intercorrelação entre os componentes. A técnica de rotação ortogonal mais utilizada é a VARIMAX que pretende determinar uma solução em que a simplicidade dos factores é máxima, escolhendo para isso a combinação de vectores de forma que, as variâncias de cada variável estejam distribuídas por um número mínimo de componentes principais (Pio e Castro, 1994).

Algumas limitações associadas a este método passam pela impossibilidade de incluir nos dados de entrada as incertezas associadas às medições e por isso, os resultados não representam a verdadeira solução uma vez que são baseados em dados parcialmente incorrectos (Paatero e Tapper, 1993). A incapacidade de tratar dados em falta, que ocorre frequentemente nas análises de qualidade do ar, é outro factor limitativo deste método tal como não evita que os factores não apresentem componentes químicos negativos.

Perante estas limitações, Paatero e Tapper (1994) desenvolveram uma nova técnica matemática para ultrapassar os problemas que a ACP não conseguia contornar. A Factorização Positiva de Matriz – FPM (*Positive Matrix Factorization – PMF*) – atribui um peso de dados individuais com base nas estimativas de erro associadas a cada elemento em cada amostra, a falta de dados ou a existência de dados abaixo do valor limite de detecção não são limitação uma vez que estes podem ser substituídos tendo em conta o erro associado e, confina as soluções para serem superior a zero.

Mais recentemente, Paatero (1998) inventou uma nova ferramenta matemática – *Multilinear Engine (ME)* – que é representado por um conjunto de equações em que cada uma se aproxima de um valor de dados por uma soma de produtos de elementos desconhecidos. Combinando as vantagens e reduzindo as desvantagens do modelo do BQM e da análise de factores, ME é um modelo flexível e fornece solução para diferentes modelos multilineares incluindo o modelo bilinear (ME-2) e o modelo trilinear (ME-3), mantendo todas as características principais do PMF (incluindo as incertezas associadas e a restrição de não-negatividade) (Xie, 1999). É ainda possível com o ME executar muitos tipos de restrições usando uma linguagem script como por exemplo o COPREM – que permite escolher versões híbridas manipulando para tal parâmetros específicos (Viana *et al*, 2008).

Nos estudos desenvolvidos até 2005, o método de modelização mais aplicado era a Análise de Componentes Principais – PCA – surgindo em cerca de 30% dos artigos publicados, actualmente continua a ser a mais utilizada estando presente em mais de metade dos estudos apresentados. Outros métodos também muito usados são a Factorização Positiva de Matriz – PMF, o Balanço Químico Mássico – CMB, entre outros.

Numa revisão aos estudos realizados na Europa, o *Journal of Aerosol Science*, publicou em 2008 os resultados relativos à determinação de fontes do aerossol atmosférico tendo sido realizadas as seguintes associações:

- Carbono/Fe/Ba/Zn/Cu – associados ao tráfego automóvel;
- Al/Si/Ca/Fe – associado ao aerossol mineral;
- Na/Cl/Mg – associado ao *spray* marinho/sal marinho, nos quais também foram identificados elementos como o Br, K, SO_4^{2-} e Sr;
- V/Ni/SO_4^{2-} e $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ – sendo o primeiro associado à combustão de Fuel-Oil/emissões industriais e o segundo ao aerossol secundário.

É importante a avaliação a nível global deste tema, para aplicação de leis que protejam a saúde humana e dos ecossistemas.

2. Procedimento e Métodos

Para o presente trabalho, foram analisadas amostras recolhidas nas cidades de Coimbra e Porto durante o período de 27 de Janeiro a 27 de Fevereiro de 2007. Neste capítulo serão referidos de forma breve os procedimentos e métodos usados.

2.1. Local de Amostragem

A cidade de Coimbra localiza-se na Beira Litoral na região centro a cerca de 40 km do Oceano atlântico. A amostragem foi realizada no Instituto Geofísico de Coimbra (40°12'N, 08°24'W) localizada em Coimbra na freguesia de Sé Nova (Figura 2-1). A região envolvente é urbana com intenso tráfego automóvel. A estação de monitorização tem o tipo de influência de fundo para o tipo de ambiente urbano e faz parte da Rede de Qualidade do Ar do Centro.

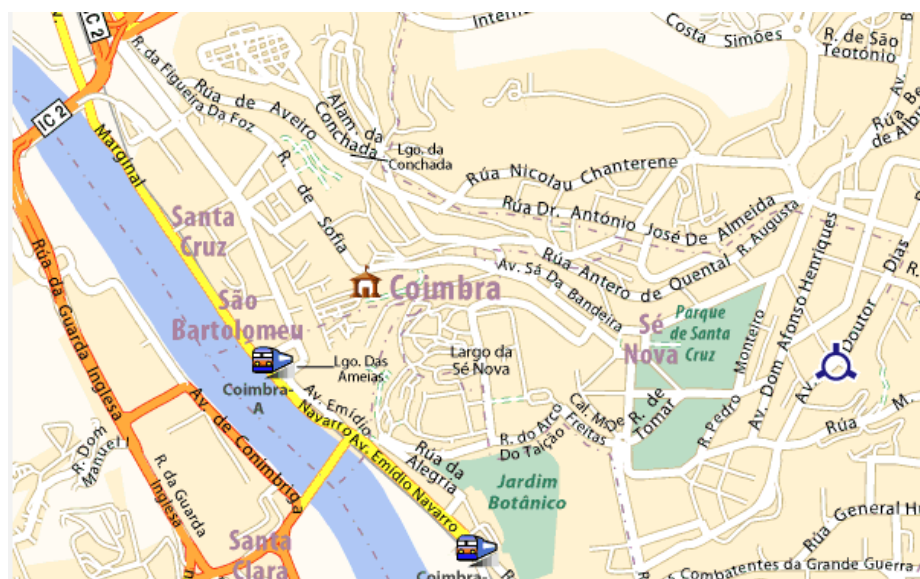


Figura 2-1 Mapa da cidade de Coimbra com a localização aproximada do ponto de amostragem.

O Porto é um concelho com mais de 216 mil habitantes localizado na região de Entre Douro e Minho. A amostragem foi realizada na estação de fundo urbana de Ermesinde (41°12'N, 08°33'W) (Figura 2-2) e faz parte da Rede de Qualidade do Ar do Norte. Ermesinde pertence à área metropolitana Porto localizando-se a nordeste e a cerca de 9 km.



2.2. Métodos de Amostragem

Para os dois locais procedeu-se ao mesmo método de amostragem recorrendo a colectores de baixo caudal (colectores Gent) e colectores de elevado caudal (colectores Hi-Vol).

A utilização do colector Gent teve como objectivo a recolha de material particulado com filtros de polycarbonato para serem posteriormente efectuadas análises no Instituto Tecnológico Nuclear (ITN) por PIXE e cromatografia iónica, sendo determinadas concentrações para os iões solúveis em água, elementos e PM_{2,5} e PM₁₀.

A utilização do colector de Hi-Vol teve como objectivo a recolha de material particulado com filtros de quartzo para serem analisados o carbono orgânico e carbono negro na Universidade de Aveiro por um processo termoóptico.

2.3. Interpretação de Resultados

A identificação das fontes do material particulado foi realizada com base em dois métodos de modelização no receptor: Análise de Componentes Principais (ACP) – recorrendo ao programa *SPSS – STATISTICS 17.0*; e Factorização Positiva de Matriz (FPM) – recorrendo ao programa *EPA PMF 1.0*.

2.3.1 Fundamentos Teóricos de Modelação no Receptor

Para a gestão da qualidade do ar, é necessário determinar os impactos que determinadas fontes emissoras apresentam. Para isso, recorre-se a modelos de dispersão que permite o estudo do transporte das substâncias desde a sua emissão até ao receptor, a identificação dessas mesmas fontes assim como as emissões características e ao conhecimento dos processos de transformação química e física que ocorrem durante o transporte das emissões. No entanto, quando se pretende estimar quais as fontes emissoras a sua composição e intensidade a partir da concentração de poluentes no receptor, recorre-se a modelos no receptor.

Os modelos no receptor permitem avaliar e quantificar fontes de partículas em situações em que a aplicação de modelos de fonte/dispersão é difícil (Hopke, 1991). Isto porque, permitem a identificação de fontes não suspeitadas ou de impossível inventariação e não exigem o conhecimento das emissões nem os parâmetros meteorológicos (Pio e Castro, 1994).

O princípio fundamental deste tipo de modelização assenta na teoria da conservação da massa, assumindo que a massa de material particulado existente na atmosfera é o resultado do somatório da contribuição das várias fontes e baseia-se na seguinte equação (Henry *et al*, 1984):

$$C = \sum_{p=1}^m S_p \quad (Eq. 2.1)$$

onde C é a concentração mássica do aerossol medida no receptor, S_p é a concentração mássica da fonte p e m é o número total de fontes.

A equação anterior pode ser estendida a cada constituinte do aerossol:

$$C_i = \sum_{p=1}^m a_{ip} S_p \quad (i = 1, \dots, n) \quad (Eq. 2.2)$$

onde C_i é a concentração do constituinte i , a_{ip} é a fracção do constituinte i na massa S_p proveniente da fonte p e n é o número de constituintes analisados no aerossol.

Na modelação no receptor, têm sido aplicadas variadas técnicas, sendo os métodos mais comuns:

- **Balanço Químico Mássico** – baseia-se nas hipóteses de que a massa depositada no filtro é uma combinação química que se mantém constante durante o transporte e colheita. Um dos problemas deste método é a necessidade de conhecer a composição de todas as fontes, o que nem sempre é possível; outro problema é a disparidade entre as espécies determinadas na amostra e as espécies listadas em publicações de composições de fontes. No entanto, permite analisar amostras de um único receptor e identifica fontes conhecidas.
- **Modelos de Multivariável** – baseiam-se na variação temporal e espacial das concentrações das diversas espécies químicas entre diferentes amostras do aerossol. As limitações associadas a estes modelos são a impossibilidade de serem utilizados quando os dados não apresentam variabilidade espacial ou temporal, e não têm a capacidade de distinguir fontes com características de emissões semelhantes. No entanto, apresentam a grande vantagem de não necessitar do conhecimento das fontes emissoras.

Na tabela seguinte, são apresentadas as principais características associadas aos modelos de receptor mencionados.

Tabela 2-1 Vantagens e desvantagens relativas ao Método de Multivariável e ao Método do BQM (Castro e Pio, 1994)

| | BQM | Modelos Multivariável |
|---|------------|------------------------------|
| Quantitativo | ✓ | ✓/✗ |
| Pode ser aplicado a uma só amostra | ✓ | ✗ |
| Fornecer uma estimativa da incerteza associada ao impacto | ✓ | ✗ |
| Requer o conhecimento das composições das fontes | ✓ | ✗ |
| Resolves fonte de aerossóis secundários | ✗ | ✓ |
| Distingue fontes com composições semelhantes | ✗ | ✗ |
| Permite incluir parâmetros meteorológicos e não químicos | ✗ | ✓ |
| Necessita do conhecimento prévio do número de fontes | ✓ | ✗ |
| Identifica fontes fortes mas constantes | ✓ | ✗ |

Existe uma variedade de métodos baseados no Modelo de Multivariável dos quais os mais conhecidos são a Análise Factorial/Análise de Componentes Principais e a Regressão Multilinear.

2.3.2 Análise Factorial/Análise de Componentes Principais

A Análise Factorial baseia-se na variabilidade da composição registada na composição dos aerossóis em função de um pequeno número de factores independentes e determina as fontes que poderão ter contribuído para os níveis registados. Os factores independentes resultam da correlação entre as concentrações dos constituintes do aerossol (Pio e Castro, 1994).

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Usualmente, a Análise de Componentes Principais (ACP) parte da matriz das concentrações normalizadas Z :

$$z_{ij} = \frac{c_{ij} - \bar{c}_i}{\sigma_{c_i}} \quad (Eq. 2.3)$$

em que \bar{c}_i e σ_{c_i} são a concentração média e o desvio padrão do constituinte i nas amostras.

A normalização é um passo necessário uma vez que, com a normalização, a análise baseia-se na variabilidade das concentrações dos constituintes. Se a normalização não fosse efectuada, seria a magnitude das concentrações que estaria a ser analisada pela ACP.

As concentrações z_{ij} são adimensionais e apresentam uma média igual a zero e um desvio padrão igual a um - medidas iguais de localização e dispersão (Pio e Castro, 1994).

A utilização destas variáveis permite eliminar as influências causadas pelo uso de diferentes escalas de valores e de várias gamas de concentração das espécies.

ANÁLISE FACTORIAL

A análise factorial clássica utiliza equações do tipo:

$$z_{ij} = \sum_{p=1}^m \alpha_{ip} f_{pj} + d_i U_{ij} \quad (i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m) \quad (\text{Eq. 2.4})$$

onde α_{ip} é o coeficiente de ponderação, também denominado por *factor loading*, que representa a correlação entre a variável i e o factor f_p , sendo determinado por:

$$\alpha_{ip} = a_{ip} \frac{\sigma_{S_p}}{\sigma_{C_i}} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

em que:

$$\sigma_{S_p} = (\overline{S_p^2} - \bar{S}_p^2)^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

é o desvio padrão da contribuição da fonte S_p para as amostras. f é a coordenada relacionada com a contribuição mássica das fontes também denominado *factor score* e é determinado por:

$$f_{pj} = \frac{S_{pj} - \bar{S}_p}{\sigma_{S_p}} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

e, d_i e U_{ij} (Eq. 2.4) são os coeficientes de ponderação e coordenadas únicos que explicam a variância remanescente da variável z_{ij} , sendo muitas vezes deixados de fora, transformando a análise factorial numa ACP.

2.3.3 Regressão Multilinear

A Regressão Multilinear (RM) procura encontrar uma solução (contribuição de cada fonte), utilizando o método dos mínimos quadrados, no qual se usa como variável dependente a concentração mássica total ou de um dos constituintes (C_i), e como variáveis independentes, as coordenadas absolutas (X_p) associadas às fontes emissoras obtidas pela ACP:

$$C_i = b_0 + \sum_{p=1}^m b_p X_p + \varepsilon \quad (Eq. 2.8)$$

onde b_0 é a massa não atribuída a qualquer das fontes, ε é o erro e b_p são os coeficientes obtidos através da regressão.

Uma vez que a RM não consegue por si só avaliar a contribuição das diversas fontes para os níveis do receptor, é necessário recorrer a outros métodos para se obterem as variáveis independentes (Pio e Castro, 1994). Neste caso usam-se como já foi referido as coordenadas absolutas associadas às fontes obtidas pela ACP.

A ACP fornece coordenadas normalizadas e por isso, para determinar o zero das coordenadas, é introduzida uma amostra fictícia com concentrações iguais a zero para todos os componentes do aerossol. São estas coordenadas obtidas pelo ACP que representam o verdadeiro zero, e são subtraídas aos restantes valores da matriz obtendo-se variáveis modificadas verdadeiramente representativas da contribuição da cada fonte, apenas normalizada em termos de desvio padrão (Almeida, 2004).

A constante de intercepção representa, na RM a contribuição de fontes não identificadas. Se na análise se obter uma intercepção constante negativa, significa que poderá haver anticorrelação entre os componentes do aerossol e a fonte, não apresentando qualquer significado físico.

Após a determinação dos coeficientes b_p , a contribuição de cada fonte para a concentração de partículas em suspensão no receptor é dada pelo produto entre os coeficientes b_p e as coordenadas absolutas X_p . É possível determinar a fracção do constituinte i proveniente de cada fonte caracterizada pela variável X_p ao multiplicar os coeficientes b_p pelo valor médio da variável X_p e dividindo pelo valor médio da variável dependente C_i .

2.3.4 Factorização Positiva de Matriz

Do ponto de vista matemático, o modelo FPM resume-se à obtenção de solução para a seguinte expressão matemática (Paatero *et al*, 2002):

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p A_{ik} B_{kj} + e_{ij} \quad (i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n) \quad (Eq. 2.9)$$

em que, X_{ij} é a concentração num dado receptor da espécie j no dia i , o parâmetro A_{ik} é a contribuição do factor k para o receptor no dia i , o parâmetro B_{kj} é a fracção do factor k constituída pela espécie j e e_{ij} é o valor residual para a espécie j no dia i . (Ramadam *et al*, 2003)

Este valor residual é determinado por:

$$e_{ij} = X_{ij} - \sum_{k=1}^p A_{ik} B_{kj} \quad (Eq. 2.10)$$

Para encontrar a melhor solução para um número específico de factores, o FPM usa um método iterativo para minimizar a soma dos quadrados, Q :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (Eq. 2.11)$$

em que s_{ij} é a incerteza associada à espécie j no dia i .

A FPM tem uma vantagem que é a capacidade de lidar com dados em falta ou abaixo do valor limite de detecção através do ajustamento das estimativas de erro correspondentes. No entanto tal característica exige que as estimativas de erro para os dados sejam cuidadosamente seleccionadas para garantir que as estimativas reflectam a qualidade e um grau de confiança elevado em cada um dos pontos de dados.

Outro ponto fulcral na utilização do FPM é a escolha do número de fontes para o caso em estudo. A determinação de Q poderá ser usada para auxiliar na determinação do número óptimo de factores.

No entanto, e visto que muitos valores apresentam-se abaixo do valor limite de detecção e que a estimativa de erro associado são baseadas nos julgamentos do analista, aplicar o modelo a várias fontes permite a comparação entre resultados e a obtenção de conclusões.

2.3.5 Comparação entre ACP e FPM

Os métodos aplicados no presente trabalho apresentam algumas diferenças entre si. As principais características de comparação entre os métodos de ACP e FPM, são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 2-2 Comparação entre os métodos multivariável ACP e PMF (Ferreira, 2008)

| | ACP | PMF |
|--|------------|------------|
| Corre sem a composição das fontes como <i>inputs</i> | ✓ | ✓ |
| Os compostos reactivos podem ser utilizados como traçadores | ✓ | ✓ |
| Pode incluir as incertezas de medição | ✗ | ✓ |
| Tem em conta as incertezas nas amostras que servem como <i>input</i> | ✗ | ✓ |
| Confina as soluções para serem superior a zero (evita que os factores não apresentem componentes químicos negativos) | ✗ | ✓ |
| Funciona com dados em falta | ✗ | ✓ |
| Funciona com dados abaixo do valor limite de detecção | ✗ | ✓ |
| Pode encontrar problemas de colinearidade | ✓ | ✓ |
| É necessário interpretar os factores resultantes para identificar as fontes | ✓ | ✓ |

3. Tratamento de Dados

Numa primeira fase do trabalho, foi efectuado o tratamento dos dados fornecidos. Foi efectuada a substituição dos valores da amostra cujos valores de concentração eram inferiores ao valor limite de detecção por metade do seu valor para cada espécie.

Para o programa EPA PMF foram necessários novamente os valores limite de detecção (VLD) e a incerteza associada à medição de cada uma das espécies a analisar. Os VLDs para os elementos foram fornecidos pelo ITN, para o CO e CN foram considerados os valores apresentados durante o projecto CARBOSOL (Pio *e tal*, 2007) no entanto para os iões solúveis, os VLD foram determinados recorrendo à variabilidade dos brancos – o dobro do seu valor. A incerteza associada à medição para os elementos foi fornecida pelo ITN, no entanto para as restantes, foi considerada a relação entre o VLD e a concentração média apresentada pelas espécies em questão em percentagem.

Numa fase final do tratamento, foi efectuada uma selecção de espécies a serem analisadas pelos modelos de receptor. Esta selecção consistiu em eliminar as espécies químicas que apresentavam uma percentagem de zeros superior a 50%.

4. Resultados

A amostragem do material particulado resultou num total de 63 amostras para Coimbra e de 58 amostras para o Porto.

Análise da concentração de PMs em Coimbra

Foram analisadas as variações da concentração das PM_{2,5} e PM₁₀ ao longo do tempo de amostragem e comparadas com os respectivos valores limites diários propostos pela EPA, OMS e valores limites impostos pela legislação nacional.

Quer as PM_{2,5} quer as PM₁₀ apresentam uma variação temporal significativa, no entanto não está relacionada com o dia da semana a que diz respeito. Entre os dias 30 de Janeiro e 5 de Fevereiro verificam-se picos de concentração para PMs de maior relevância. Embora para as PM₁₀ não se verifique excedências aos valores propostos (Figura 4-2), as PM_{2,5} ultrapassam o valor de 25 µg/m³ proposto pela OMS nos dias 31 de Janeiro, 2 de Fevereiro e 2 de Fevereiro (Figura 4-1).

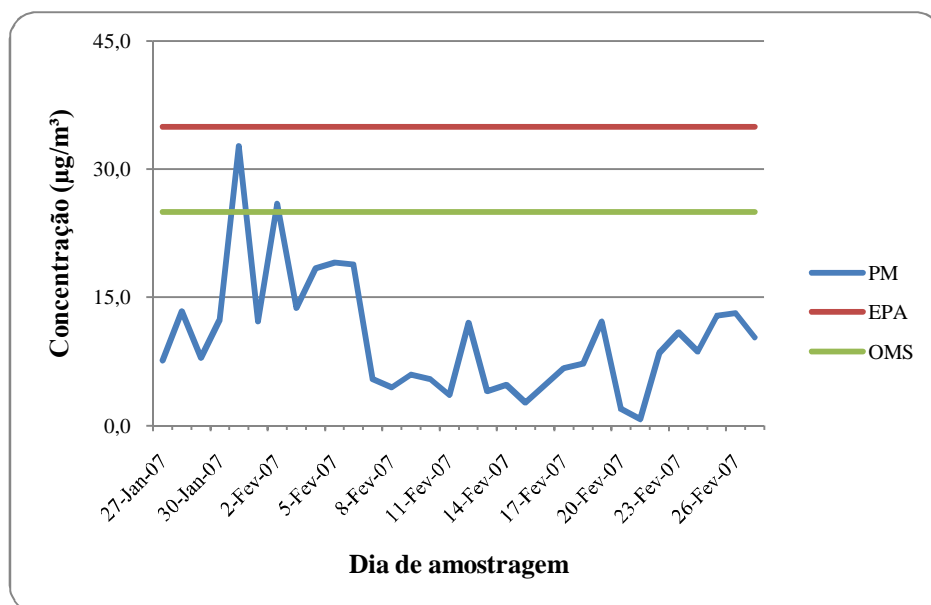


Figura 4-1 Variação da concentração de PM_{2,5} durante o período de amostragem em Coimbra. Estão representados os valores limite diários propostos pela EPA e pela OMS.

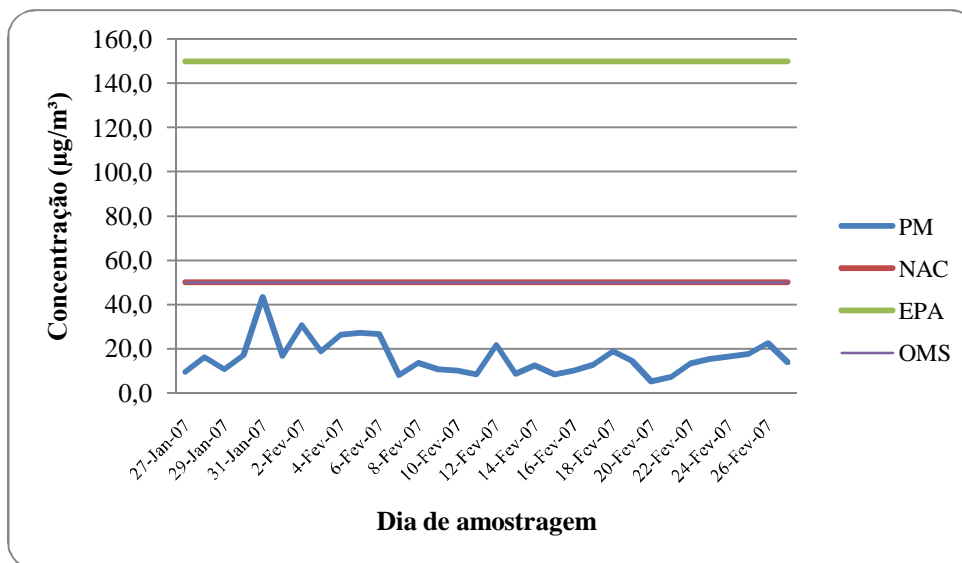


Figura 4-2 Variação da concentração de PM₁₀ durante o período de amostragem em Coimbra. Estão representados os valores limite diários propostos pela EPA e pela OMS assim como o valor limite em vigor apresentado na legislação portuguesa.

Análise da concentração de PMs no Porto

Foram analisadas as variações de concentração para PM_{2,5} e PM₁₀ ao longo do período de amostragem e comparadas, de forma similar com o que foi efectuado para Coimbra, com os valores limites diários propostos.

Para o Porto verifica-se uma distribuição temporal relativamente semelhante a Coimbra apresentando picos de concentração entre os dias 30 de Janeiro e 7 de Fevereiro.

Para as PM₁₀ (Figura 4-4), verifica-se apenas uma excedência ao valor limite imposto pela legislação nacional no dia 30 de Janeiro, no entanto em termos de PM_{2,5}, o número de excedências aos valores limite propostos pela EPA e pela OMS foram 2 e 3 respectivamente, estando associadas às concentrações verificadas nos dias 30 de Janeiro, e 1 e 3 de Fevereiro (Figura 4-3).

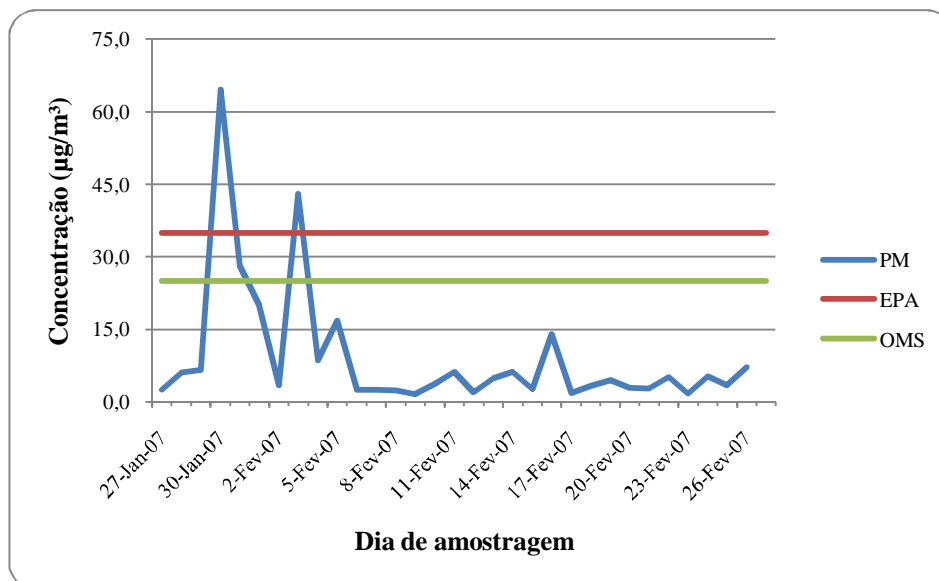


Figura 4-3 Variação da concentração de $PM_{2,5}$ durante o período de amostragem no Porto. Estão representados os valores limite diários propostos pela EPA e pela OMS.

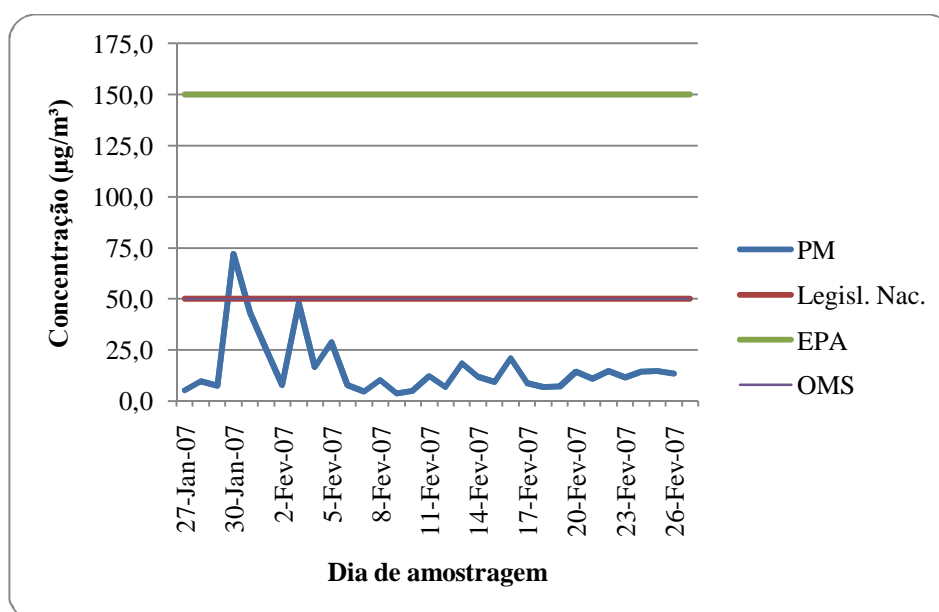


Figura 4-4 Variação da concentração de PM_{10} durante o período de amostragem no Porto. Estão representados os valores limite diários propostos pela EPA e pela OMS assim como o valor limite em vigor apresentado na legislação portuguesa.

Após o tratamento de dados, estes foram usados nos modelos de receptor mencionados.

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos pela ACP e pela FPM assim como a determinação da contribuição absoluta de cada fonte identificada recorrendo

à regressão multilinear dos valores resultantes da ACP para as cidades de Coimbra e Porto nas fracções fina e grosseira do aerossol atmosférico.

4.1. *Resultados da ACP*

A análise com o recurso à APC foi efectuada para as duas regiões em estudo para a fracção fina e fracção grosseira em separado.

COIMBRA

A ACP foi inicialmente aplicada aos elementos e iões obtidos pelas técnicas PIXE e cromatografia iónica. Na fracção grosseira foram identificadas 4 fontes que explicam 78% da variância observada nas amostras (Tabela 4-1) e poderão estar associadas:

1. ao aerossol mineral, relacionada com os elementos Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe e Zn - frequentemente, uma fracção das emissões provenientes do solo surge associada aos veículos uma vez que a ressuspensão provocada pelo tráfego automóvel contribui fortemente para a injeção de partículas do solo na atmosfera e também a emissão de elementos como o Zn, Cu e Fe resultante da acção dos travões .
2. a uma fonte industrial, correlacionada com os elementos Ni, As e SO_4^{2-} - sendo o As e o Ni relacionados com a queima de combustível durante os processos industriais.
3. ao aerossol marinho, identificados pelas espécies Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} e Br
4. ao aerossol secundário obtido por conversão gás-partícula.

Tabela 4-1 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, aplicada às concentrações dos elementos e dos iões obtidos por PIXE e cromatografia iónica em Coimbra. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65

| | 1 | 2 | 3 | 4 | Comuna. |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|
| Cl ⁻ | | | 0,91 | | 0,90 |
| NO ₃ ⁻ | 0,52 | 0,60 | | | 0,67 |
| SO ₄ ²⁻ | | 0,67 | 0,44 | | 0,69 |
| Na ⁺ | | | 0,82 | | 0,77 |
| NH ₄ ⁺ | | | | 0,89 | 0,80 |
| Mg ²⁺ | | | 0,88 | | 0,79 |
| Al | 0,82 | | | | 0,80 |
| Si | 0,74 | | | 0,56 | 0,86 |
| K | 0,80 | 0,38 | | 0,36 | 0,91 |
| Ca | 0,84 | 0,42 | | | 0,90 |
| Ti | 0,90 | | | | 0,91 |
| Mn | 0,90 | 0,32 | | | 0,91 |
| Fe | 0,82 | 0,50 | | | 0,93 |
| Ni | 0,36 | 0,66 | | 0,37 | 0,71 |
| Cu | 0,57 | 0,69 | | | 0,81 |
| Zn | 0,73 | 0,52 | | | 0,82 |
| As | | 0,80 | | | 0,68 |
| Br | | 0,34 | 0,69 | 0,30 | 0,68 |
| Sr | 0,53 | | | 0,33 | 0,47 |
| Zr | 0,51 | 0,65 | | | 0,73 |
| Pb | 0,76 | | | | 0,65 |
| PM | 0,46 | 0,42 | 0,55 | 0,38 | 0,83 |
| Var. Expl. | 7,64 | 4,15 | 3,48 | 1,92 | 17,19 |
| Var. Tot. Expl. % | 34,75 | 18,85 | 15,81 | 8,73 | 78,14 |

De seguida, ainda na fracção grosseira, foi aplicada a ACP com a introdução dos dados relativos ao carbono negro (CN) e ao carbono orgânico (CO). Foram igualmente identificados 4 factores que explicam 76% da variância observada nas amostras (Tabela 4-2).

Tabela 4-2 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, com a introdução do CO e CN. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65

| | 1 | 2 | 3 | 4 | Comuna. |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|
| Cl ⁻ | | | 0,91 | | 0,90 |
| NO ₃ ⁻ | 0,51 | 0,58 | | | 0,67 |
| SO ₄ ²⁻ | | 0,63 | 0,48 | | 0,66 |
| Na ⁺ | | | 0,80 | | 0,75 |
| NH ₄ ⁺ | | | | 0,83 | 0,71 |
| Mg ²⁺ | | | 0,87 | | 0,75 |
| Al | 0,80 | | -0,31 | | 0,79 |
| Si | 0,68 | | | 0,65 | 0,89 |
| K | 0,81 | 0,33 | | 0,35 | 0,89 |
| Ca | 0,82 | 0,42 | | | 0,90 |
| Ti | 0,88 | | | | 0,89 |
| Mn | 0,88 | 0,32 | | | 0,89 |
| Fe | 0,81 | 0,50 | | | 0,91 |
| Ni | 0,40 | 0,58 | | 0,33 | 0,61 |
| Cu | 0,57 | 0,67 | | | 0,79 |
| Zn | 0,76 | 0,50 | | | 0,83 |
| As | | 0,84 | | | 0,73 |
| Br | | | 0,71 | | 0,66 |
| Sr | 0,62 | | 0,31 | | 0,52 |
| Zr | 0,53 | 0,64 | | | 0,73 |
| Pb | 0,77 | | | | 0,66 |
| PM | 0,41 | 0,41 | 0,54 | 0,50 | 0,87 |
| CO | | | | 0,81 | 0,76 |
| CN | 0,45 | 0,38 | | | 0,40 |
| Var. Expl. | 7,81 | 4,16 | 3,57 | 2,63 | 18,17 |
| Var. Tot. Expl. % | 32,54 | 17,32 | 14,89 | 10,96 | 75,71 |

A introdução dos dados do carbono acentuou a correlação entre o NH_4^+ e o Si e surgiu também o CO associado a estes, poderá tratar-se realmente de uma fonte de aerossol secundária uma vez que o CO pode ser libertado directamente para a atmosfera ou originado por processos de conversão gás-partícula tal como o NH_4^+ . No entanto a associação do elemento Si a esta fonte pode estar relacionada com o manuseamento de solos orgânicos colocando de parte a possibilidade de ser aerossol de origem secundária, uma vez que este é um elemento característico do solo e o NH_4^+ é comum em áreas com agricultura, jardins, etc.

A soma da contribuição absoluta de cada fonte para a concentração total de matéria particulada na fracção grosseira fornece a concentração de $\text{PM}_{2,5-10}$ modelada (Figura 4-5). Verifica-se que a concentração de $\text{PM}_{2,5-10}$ modelada apresenta uma boa correlação (Figura 4-6) com um coeficiente de correlação de 0,84 e representa satisfatoriamente a concentração de $\text{PM}_{2,5-10}$ experimental, no entanto a modelação subestima a concentração real.

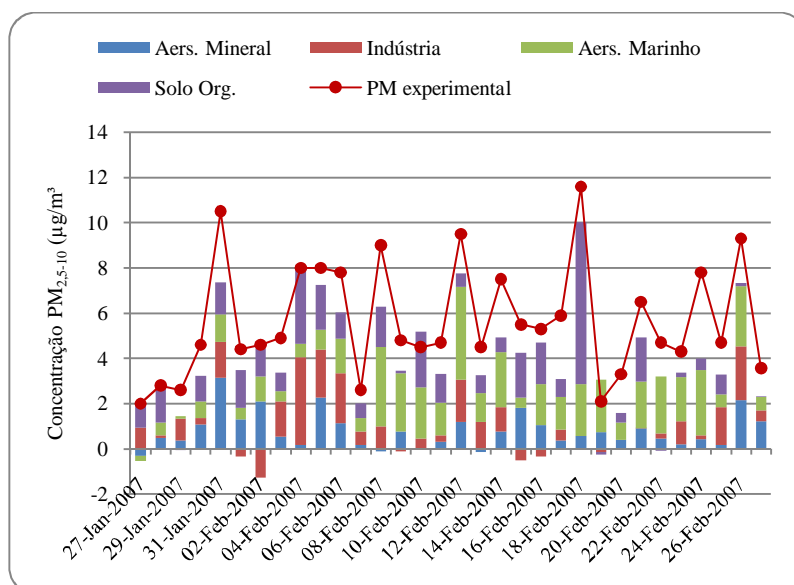


Figura 4-5 Evolução da concentração de $\text{PM}_{2,5-10}$ determinada experimentalmente e modelada por RM

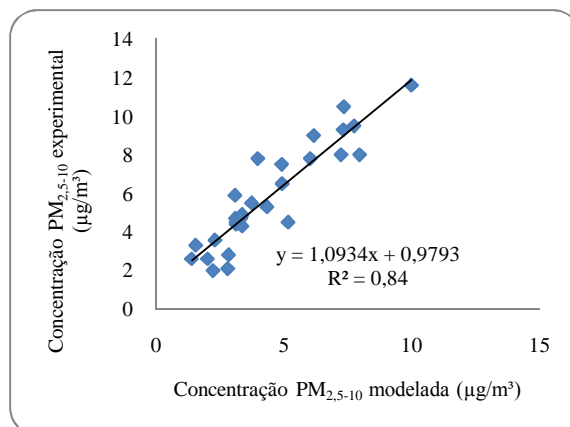


Figura 4-6 Relação entre a massa de PM_{2,5-10} obtida experimentalmente e modelada por RM

A figura seguinte apresenta a contribuição relativa das fontes para cada amostra ao longo do período de amostragem. Verifica-se que a massa de partículas na fracção grosseira resulta principalmente da contribuição do aerossol marinho (29%) do aerossol mineral (15%), a uma fonte industrial (14%) e da fonte anteriormente referida como solo orgânico (23%) (Figura 4-8). No entanto, verifica-se que 19% da massa de PM_{2,5-10} não foi explicada apontando para a existência de outros constituintes da matéria particulada não identificados.

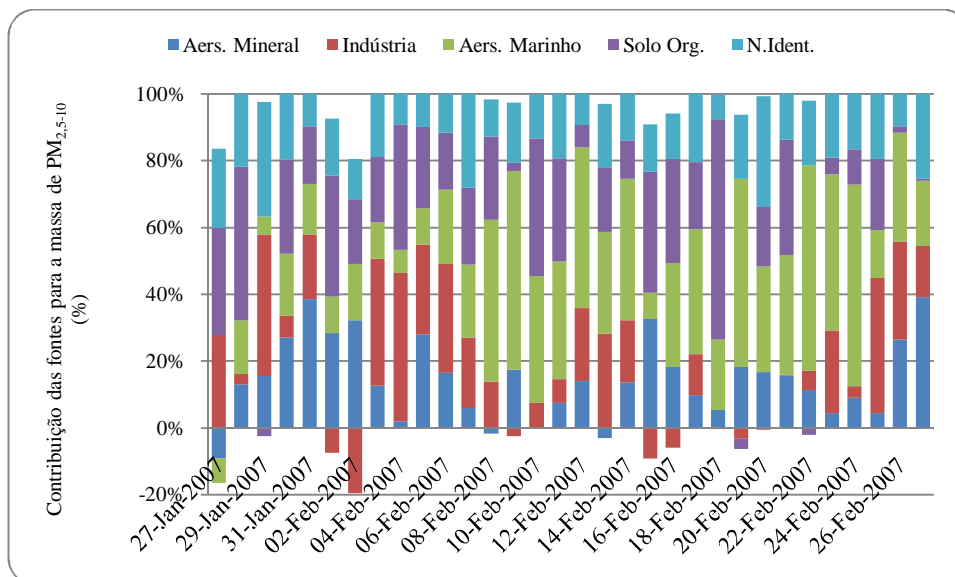


Figura 4-7 Variação da contribuição percentual de cada fonte identificada para a massa total de PM_{2,5-10}

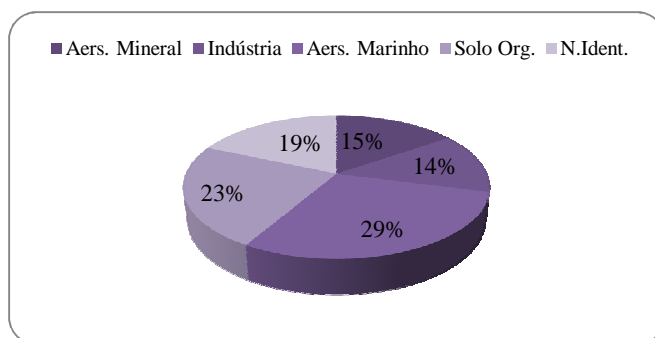


Figura 4-8 Contribuição média de cada fonte para a massa de PM_{2,5-10}

Para a fracção fina, a ACP também foi aplicada primariamente aos elementos e iões obtidos por PIXE, sendo identificadas 4 fontes que explicam 78% da variância total das amostras (Tabela 4-3).

As fontes identificadas podem estar associadas:

1. ao aerossol mineral, identificados pelos elementos Ca, Ti, K, Mn., Fe, Cu, Zn, Rb, Zr e Pb com contribuição por parte do tráfego automóvel associado a emissões de Cu, Zn e Pb.
2. o aerossol secundário, correlacionado com as espécies NO_3^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ ;
3. ao fuel/componente do aerossol marinho identificados pelos elementos V, As, Na^+ e Mg^{2+} – a associação de espécies químicas como o Na^+ e Mg^{2+} , típicas de fontes como o aerossol marinho, com elementos como V e As típicos de queima de fuel, poderá resultar dos movimentos de massas de ar provocadas pelo vento, que transporta partículas a partir da costa continental e arrastando partículas de emissões industriais. Tendo a norte, influência por parte da zona industrial de Souselas, nomeadamente a Cimpor e outras indústrias e, a sudoeste a indústria da pasta e do papel Soporcel na Figueira da Foz.
4. a uma componente de aerossol marinho caracterizado pelos elementos Cl, Br e Sr – podendo resultar da reacção do sal marinho com ácidos e consequente libertação de Cl e Br. Esta componente parece assim envolver os aniões cloreto e Brometo que libertados na forma de ácido volátil das partículas do sal marinho por reacção com os ácidos nítrico, sulfuroso e sulfúrico, condensam sobre partículas mais finas. Os compostos de Sr são

industrialmente usados para a fabricação de cerâmica, pigmentos de pintura, lâmpadas fluorescentes, entre outros. Pode ocorrer reação deste com o Br, uma vez que o bromo reage na natureza com metais alcalino-terrosos.

Tabela 4-3 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, aplicada às concentrações dos elementos e dos iões obtidos por PIXE e cromatografia iónica em Coimbra. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65

| | 1 | 2 | 3 | 4 | Comuna. |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|
| NO ₃ ⁻ | | 0,92 | | | 0,93 |
| SO ₄ ²⁻ | | 0,88 | | | 0,82 |
| Na ⁺ | | | 0,73 | | 0,56 |
| NH ₄ ⁺ | | 0,93 | | | 0,95 |
| Mg ²⁺ | | | 0,70 | 0,49 | 0,74 |
| Si | 0,80 | | -0,35 | | 0,81 |
| Cl | | | | 0,84 | 0,73 |
| K | 0,77 | 0,50 | | | 0,88 |
| Ca | 0,83 | | | 0,32 | 0,88 |
| Ti | 0,81 | 0,35 | | | 0,86 |
| V | | 0,42 | 0,62 | | 0,59 |
| Mn | 0,69 | 0,57 | | | 0,84 |
| Fe | 0,90 | 0,35 | | | 0,95 |
| Ni | | 0,61 | 0,38 | | 0,59 |
| Cu | 0,70 | 0,36 | 0,33 | | 0,76 |
| Zn | 0,71 | 0,44 | | | 0,75 |
| As | | | 0,78 | | 0,62 |
| Br | | | | 0,86 | 0,84 |
| Rb | 0,81 | | | | 0,79 |
| Sr | | | | 0,80 | 0,77 |
| Zr | 0,67 | | | | 0,59 |
| Pb | 0,70 | 0,58 | | | 0,83 |
| PM | 0,63 | 0,68 | | | 0,86 |
| Var. Expl. | 7,13 | 5,22 | 2,86 | 2,73 | 17,94 |
| Var. Tot. Expl. % | 30,99 | 22,71 | 12,42 | 11,89 | 78,00 |

De seguida, foi aplicada a ACP com a introdução dos dados relativos ao carbono negro (CN) e ao carbono orgânico (CO). Foram igualmente identificados 5 factores que explicam 80% da variância observada nas amostras (Tabela 4-4).

A introdução do CO e CN, proporcionou a identificação de uma nova fonte, que estará associada aos veículos, queima para aquecimento residencial e indústria. O CN resulta da combustão incompleta de combustíveis fósseis como o *diesel* e queima de biomassa enquanto o CO pode ter origem primária ou secundária por conversão gás-partícula, tal como foi referido anteriormente.

Tabela 4-4 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, com a introdução do CO e CN. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Comuna. |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|
| NO ₃ ⁻ | | 0,89 | | | | 0,93 |
| SO ₄ ²⁻ | | 0,88 | | | | 0,82 |
| Na ⁺ | | | 0,72 | | | 0,57 |
| NH ₄ ⁺ | | 0,90 | | | | 0,95 |
| Mg ²⁺ | | | 0,69 | 0,48 | | 0,75 |
| Si | 0,80 | | -0,35 | | | 0,81 |
| Cl | | | | 0,86 | | 0,77 |
| K | 0,77 | 0,46 | | | | 0,88 |
| Ca | 0,85 | | | | | 0,89 |
| Ti | 0,81 | 0,32 | | | | 0,86 |
| V | | 0,43 | 0,65 | | | 0,64 |
| Mn | 0,71 | 0,55 | | | | 0,84 |
| Fe | 0,90 | 0,33 | | | | 0,95 |
| Ni | | 0,62 | 0,41 | | | 0,63 |
| Cu | 0,70 | 0,34 | 0,33 | | | 0,76 |
| Zn | 0,70 | 0,39 | | | | 0,78 |
| As | | | 0,75 | | | 0,64 |
| Br | | | | 0,84 | | 0,83 |
| Rb | 0,80 | | | | | 0,79 |
| Sr | | | | 0,79 | | 0,77 |
| Zr | 0,66 | | | | | 0,60 |
| Pb | 0,70 | 0,54 | | | | 0,83 |
| CO | | 0,31 | | | 0,89 | 0,94 |
| CN | | | | | 0,91 | 0,93 |
| PM | 0,63 | 0,64 | | | | 0,88 |
| Var. Expl. | 7,28 | 5,01 | 2,91 | 2,70 | 2,12 | 20,03 |
| Var. Tot. Expl. % | 29,13 | 20,05 | 11,65 | 10,80 | 8,48 | 80,12 |

Para a fração fina, verifica-se que a concentração de PM_{2,5} modelada reproduz satisfatoriamente a concentração de PM_{2,5} experimental apresentando uma boa correlação (0,88) entre as duas (Figura 4-10). No entanto verifica-se que o modelo subestima os valores de concentração reais, subentendendo-se a existência de componentes do aerossol atmosférico que mais uma vez não foram identificadas.

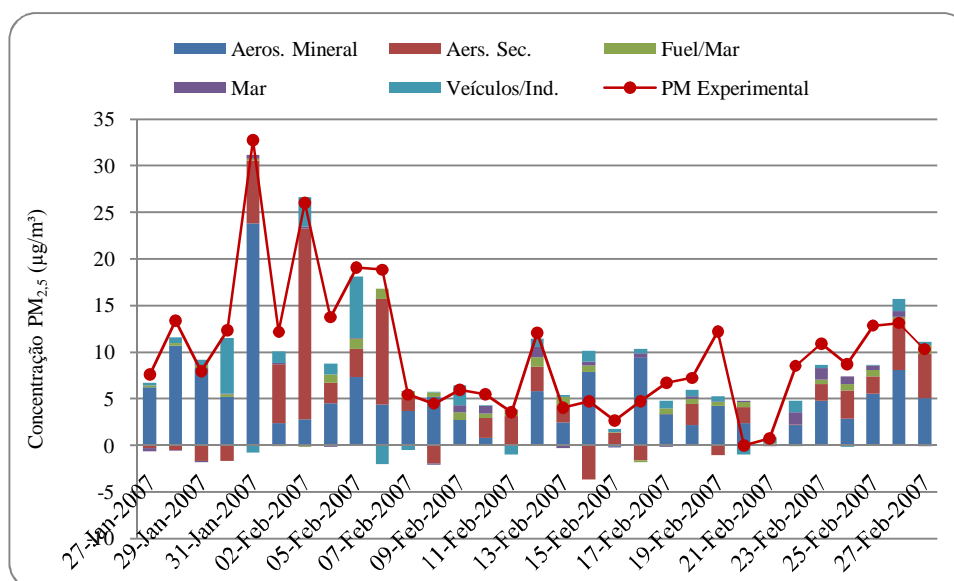


Figura 4-9 Evolução da concentração de PM_{2,5} determinada experimentalmente e modelada por RM

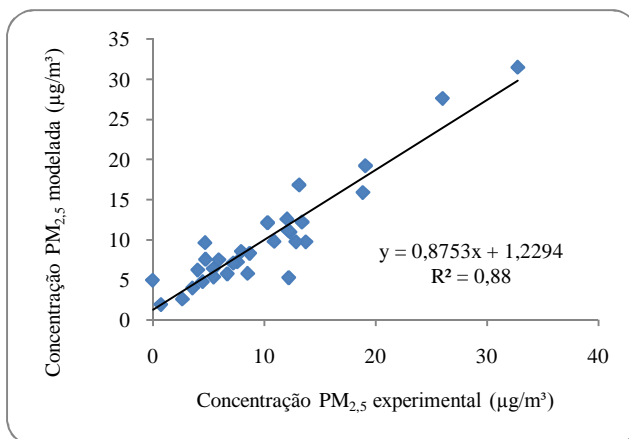


Figura 4-10 Relação entre a massa de PM_{2,5} obtida experimentalmente e modelada por RM

Na figura seguinte são apresentadas as contribuições para a concentração de PM_{2,5} de cada fonte durante o período de amostragem. Verifica-se que o principal contributo para a massa total de partículas na fracção fina é o solo (49%) e o aerossol secundário (15%) (Figura 4-12). Mais uma vez, tal como na fracção grosseira, existe uma boa percentagem de material particulado (17%) resultante de fontes não identificadas.

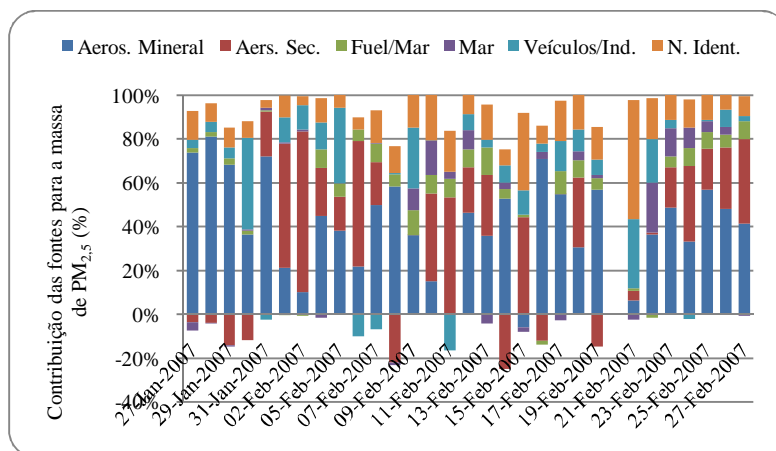


Figura 4-11 Variação da contribuição percentual de cada fonte identificada para a massa total de PM_{2,5}

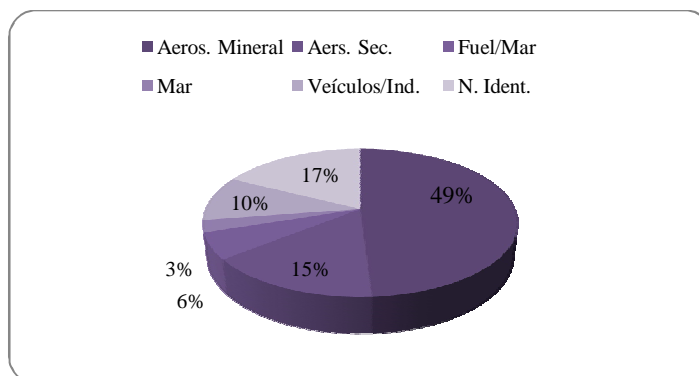


Figura 4-12 Contribuição média de cada fonte para a massa de PM_{2,5}

PORTO

A ACP foi inicialmente aplicada aos elementos e iões obtidos pelas técnicas PIXE e cromatografia iónica. Na fracção grosseira foram identificadas 3 fontes que explicam 80% da variância observada nas amostras (Tabela 4-5) que estarão associadas:

1. aos veículos caracterizado pelos elementos Fe, Cu, Rb, Zr, Hg, Pb e NO_3^-
2. ao aerossol mineral, identificados pelos elementos Al, Si, K, Ca e Ti;
3. ao aerossol marinho, associado às espécies Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , Br e Sr – outros estudos a nível europeu já realizados também indicaram o elemento Sr associado a esta fonte (Viana *et al*, 2008)

Tabela 4-5 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, aplicada às concentrações dos elementos e dos iões obtidos por PIXE e cromatografia iónica no Porto. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65

| | 1 | 2 | 3 | Comuna. |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|---------|
| Cl^- | | | 0,93 | 0,90 |
| NO_3^- | 0,67 | | | 0,45 |
| Na^+ | | | 0,84 | 0,73 |
| Mg^{2+} | | | 0,93 | 0,88 |
| Al | | 0,89 | | 0,89 |
| Si | | 0,92 | | 0,91 |
| S | 0,42 | 0,35 | 0,62 | 0,68 |
| Cl | | | 0,95 | 0,95 |
| K | 0,48 | 0,72 | 0,42 | 0,92 |
| Ca | 0,36 | 0,81 | | 0,79 |
| Ti | 0,44 | 0,85 | | 0,96 |
| Mn | 0,72 | 0,62 | | 0,94 |
| Fe | 0,77 | 0,57 | | 0,93 |
| Ni | 0,67 | | 0,35 | 0,62 |
| Cu | 0,83 | 0,44 | | 0,90 |
| Zn | 0,74 | 0,48 | | 0,79 |
| As | 0,48 | 0,62 | | 0,62 |
| Br | | | 0,90 | 0,85 |
| Rb | 0,76 | 0,43 | | 0,83 |
| Sr | | 0,38 | 0,74 | 0,73 |
| Zr | 0,72 | 0,31 | | 0,62 |
| Hg | 0,80 | | | 0,67 |
| Pb | 0,85 | | | 0,81 |
| Var. Expl. | 6,78 | 5,85 | 5,76 | 18,39 |
| Var. Tot. Expl. (%) | 29,47 | 25,44 | 25,04 | 79,95 |

Posteriormente foi aplicada a ACP introduzindo os dados relativos ao CO e CN, sendo identificadas 3 fontes que explicam 79% da variância total verificada (Tabela 4-6).

O CO surge nesta análise associado a metais como o Ni, o Cu, e em menor correlação com o Zn, o Fe. A associação verificada pode resultar da emissão de material particulado do solo contendo vestígios da deposição de CO resultante da queima de matéria orgânica, da produção de carvão, queima de combustíveis fósseis entre outros, solidificando a possibilidade da fonte estar associada aos veículos.

Tabela 4-6 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, com a introdução do CO e CN. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65

| | 1 | 2 | 3 | Comuna. |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|---------|
| Cl ⁻ | | | 0,93 | 0,89 |
| NO ₃ ⁻ | 0,67 | | | 0,45 |
| Na ⁺ | | | 0,84 | 0,74 |
| Mg ²⁺ | | | 0,94 | 0,88 |
| Al | | 0,88 | | 0,87 |
| Si | | 0,91 | | 0,89 |
| S | 0,40 | 0,35 | 0,63 | 0,68 |
| Cl | | | 0,95 | 0,95 |
| K | 0,47 | 0,72 | 0,43 | 0,92 |
| Ca | 0,33 | 0,82 | | 0,80 |
| Ti | 0,44 | 0,85 | | 0,95 |
| Mn | 0,71 | 0,63 | | 0,93 |
| Fe | 0,77 | 0,57 | | 0,93 |
| Ni | 0,67 | | 0,37 | 0,63 |
| Cu | 0,84 | 0,44 | | 0,92 |
| Zn | 0,72 | 0,49 | | 0,77 |
| As | 0,47 | 0,64 | | 0,63 |
| Br | | | 0,90 | 0,84 |
| Rb | 0,75 | 0,42 | | 0,82 |
| Sr | | 0,38 | 0,74 | 0,73 |
| Zr | 0,73 | 0,30 | | 0,64 |
| Hg | 0,79 | | | 0,67 |
| Pb | 0,85 | | | 0,81 |
| CO | 0,70 | 0,34 | | 0,68 |
| CN | 0,55 | 0,52 | | 0,65 |
| Var. Expl. | 7,48 | 6,26 | 5,92 | 19,67 |
| Var. Tot. Expl. (%) | 29,93 | 25,05 | 23,70 | 78,68 |

Para a fracção grosseira, verifica-se que a relação entre a concentração de PM_{2,5-10} modelada e a concentração de PM_{2,5-10} experimental é reduzida (Figura 4-14) e que a concentração de PM_{2,5-10} modelada subestima muito a concentração de matéria particulada grosseira obtida por gravimetria (Figura 4-13). Tal facto estará associado a constituintes do aerossol não identificados ou até a uma quantificação incorrecta dos constituintes resultante de alguma perda de material particulado durante o manuseamento dos filtros.

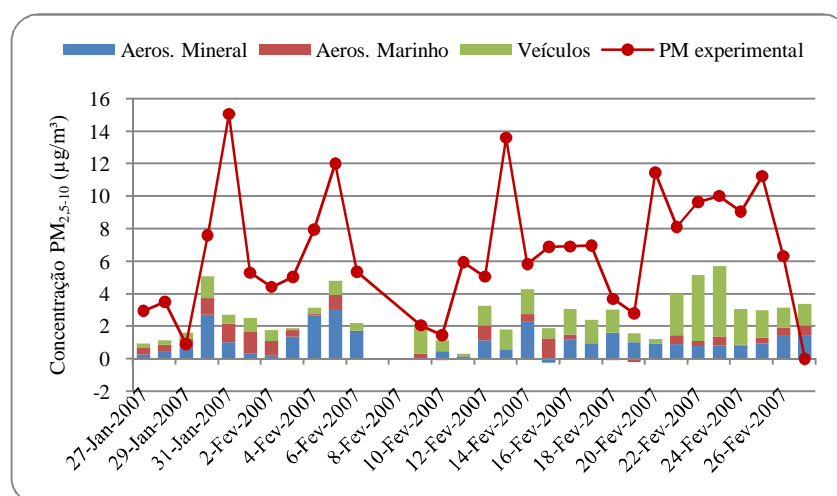


Figura 4-13 Evolução da concentração de PM_{2,5-10} determinada experimentalmente e modelada por RM

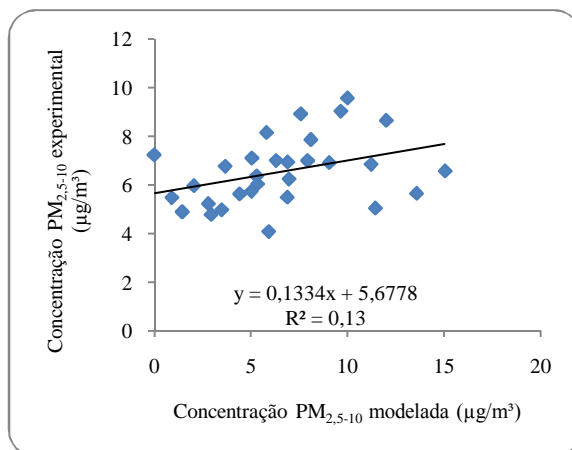


Figura 4-14 Relação entre a massa de PM_{2,5-10} obtida experimentalmente e modelada por RM

A Figura 4-15 apresenta a contribuição de cada fonte para a concentração de PM_{2,5-10} verificando-se que as principais contribuições de fontes identificadas são o aerossol mineral (14%) e os veículos (16%). No entanto cerca de 64% da massa de PM_{2,5-10} não é explicado (Figura 4-16) como já seria de prever.

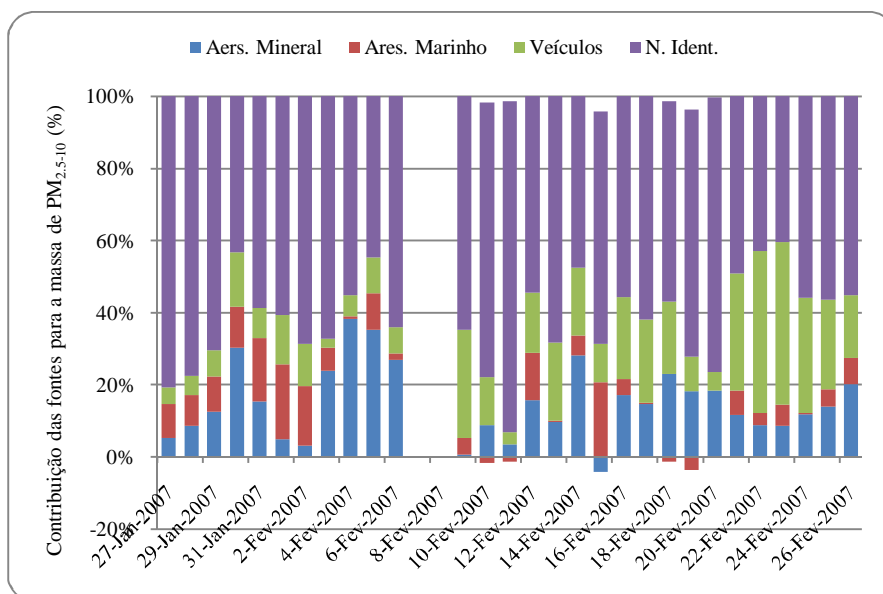


Figura 4-15 Variação da contribuição percentual de cada fonte identificada para a massa total de PM_{2,5-10}

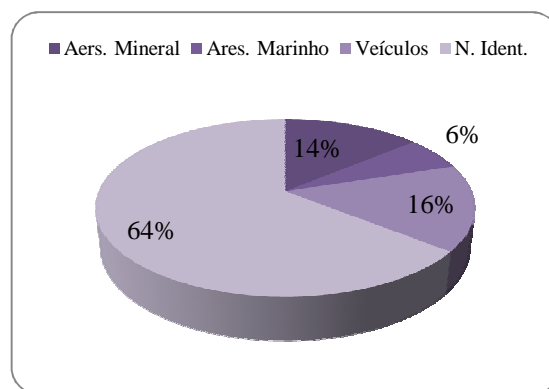


Figura 4-16 Contribuição média de cada fonte para a massa de $PM_{2,5-10}$

Para a fracção fina, a ACP também foi aplicada primariamente aos elementos e iões obtidos por PIXE, sendo identificadas 3 fontes que explicam 73% da variância total das amostras (Tabela 4-7).

As fontes identificadas estarão associadas:

1. aos veículos/aerossol secundário, identificados pelos elementos As, Cu, Rb e NO_3^- , NH_4^+ e K^+ ;
2. o aerossol mineral/veículos, associados aos elementos Si, S, Ca, Mn, Fe e Ni;
3. ao aerossol marinho, caracterizado pelas espécies Cl^- , Na^+ e Mg^{2+}

Tabela 4-7 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, aplicada às concentrações dos elementos e dos iões obtidos por PIXE e cromatografia iónica. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65

| | 1 | 2 | 3 | Comuna. |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|---------|
| Cl^- | | | 0,80 | 0,65 |
| NO_3^- | 0,78 | | | 0,64 |
| Na^+ | | | 0,77 | 0,65 |
| NH_4^+ | 0,81 | | | 0,68 |
| K^+ | 0,87 | | | 0,78 |
| Mg^{2+} | | | 0,86 | 0,78 |
| Si | | 0,67 | | 0,55 |
| S | 0,60 | 0,65 | | 0,78 |
| Ca | | 0,85 | | 0,74 |
| Mn | 0,41 | 0,69 | | 0,67 |
| Fe | 0,41 | 0,84 | | 0,90 |
| Ni | 0,38 | 0,66 | | 0,59 |
| Cu | 0,81 | 0,52 | | 0,94 |
| Zn | 0,50 | 0,61 | | 0,65 |
| As | 0,84 | 0,48 | | 0,95 |
| Br | 0,42 | 0,51 | 0,46 | 0,65 |
| Rb | 0,75 | 0,55 | | 0,86 |
| Sr | | 0,76 | | 0,64 |
| Pb | 0,92 | 0,31 | | 0,94 |
| PM | 0,67 | | | 0,51 |
| Var. Expl. | 6,61 | 5,50 | 2,43 | 14,53 |
| Var. Tot. Expl. % | 33,03 | 27,50 | 12,14 | 72,67 |

Posteriormente, foi aplicada a ACP com a introdução dos dados relativos ao CN e ao CO. Foram identificados 4 fontes que explicam 76% da variância observada nas amostras (Tabela 4-8).

A introdução do CO e CN, proporcionou a identificação de uma nova fonte, que estará associada aos veículos e indústria, tal como se verificou anteriormente na fracção fina do aerossol em Coimbra. O facto do CO e CN sem associação a outros elementos como seria esperado, pode ser resultado do uso de técnica de amostragem diferente (Hi-Vol) em relação aos restantes compostos e por isso não representar completamente a população de partículas amostrada com o colector Gent.

Tabela 4-8 Resultados da análise de componentes principais com rotação Varimax normalizada, com a introdução do CO e CN. São indicados apenas os coeficientes de ponderação cujo valor absoluto é superior ou igual a 0.30, e a negrito são indicados os valores com coeficiente de ponderação superiores ou iguais a 0.65

| | 1 | 2 | 3 | 4 | Comuna. |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|
| Cl ⁻ | | | 0,77 | | 0,66 |
| NO ₃ ⁻ | 0,71 | | | 0,35 | 0,65 |
| Na ⁺ | | | 0,77 | | 0,65 |
| NH ₄ ⁺ | 0,74 | | | 0,39 | 0,70 |
| K ⁺ | 0,85 | | | | 0,77 |
| Mg ²⁺ | | | 0,85 | | 0,78 |
| Si | | 0,67 | | | 0,62 |
| S | 0,55 | 0,63 | | 0,30 | 0,80 |
| Ca | | 0,86 | | | 0,75 |
| Mn | 0,44 | 0,67 | | | 0,68 |
| Fe | 0,44 | 0,83 | | | 0,91 |
| Ni | | 0,64 | | 0,48 | 0,73 |
| Cu | 0,81 | 0,50 | | | 0,94 |
| Zn | 0,55 | 0,60 | | | 0,69 |
| As | 0,84 | 0,47 | | | 0,95 |
| Br | 0,42 | 0,51 | 0,47 | | 0,66 |
| Rb | 0,73 | 0,53 | | | 0,87 |
| Sr | | 0,76 | | | 0,66 |
| Pb | 0,90 | | | | 0,93 |
| CO | 0,52 | | | 0,68 | 0,79 |
| CN | | | | 0,88 | 0,90 |
| PM | 0,73 | | | | 0,58 |
| Var. Expl. | 6,71 | 5,36 | 2,50 | 2,10 | 16,67 |
| Var. Tot. Expl. % | 30,49 | 24,35 | 11,36 | 9,57 | 75,76 |

Na fracção fina do aerossol atmosférico no Porto, a concentração de PM_{2,5} modelada apresenta uma correlação com a PM_{2,5} experimental relativamente baixa (r=0,58) (Figura 4-18), verificando-se também que a concentração de PM_{2,5} modelada subestima em alguns dias amostrados o valor experimental enquanto noutros, o seu valor é superior ao valor obtido experimentalmente (Figura 4-17).

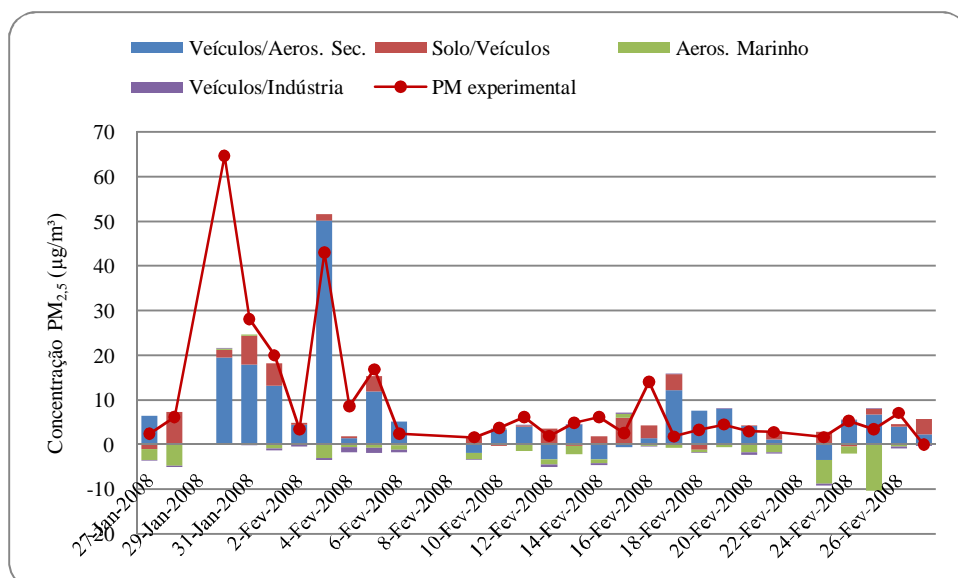


Figura 4-17 Evolução da concentração de $PM_{2,5}$ determinada experimentalmente e modelada por RM

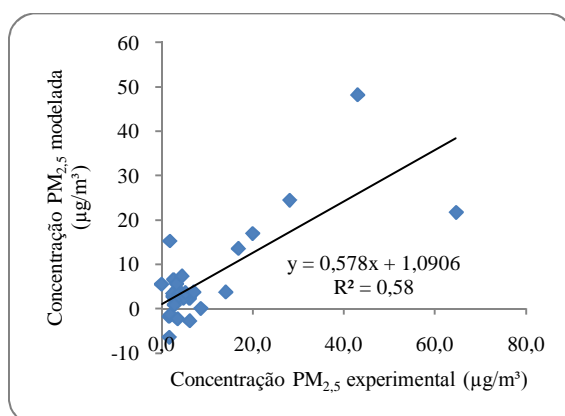


Figura 4-18 Relação entre a massa de $PM_{2,5}$ obtida experimentalmente e modelada por RM

Na figura seguinte são apresentadas as contribuições de cada fonte identificada para a massa total de $PM_{2,5}$ durante o período de amostragem para a fracção fina. Verifica-se que os principais contribuintes são os veículos/aerossol secundário representando 33% da massa de matéria particulada e o solo/veículos (17%) (Figura 4-20). O aerossol marinho e a fonte relativa às emissões de CO e CN apresentam uma contribuição negativa, não tendo qualquer significado físico levando a crer que a sua contribuição para a fracção fina do aerossol seja mínima. Uma vez mais, é apresentada uma percentagem elevada de constituintes não identificados (30%).

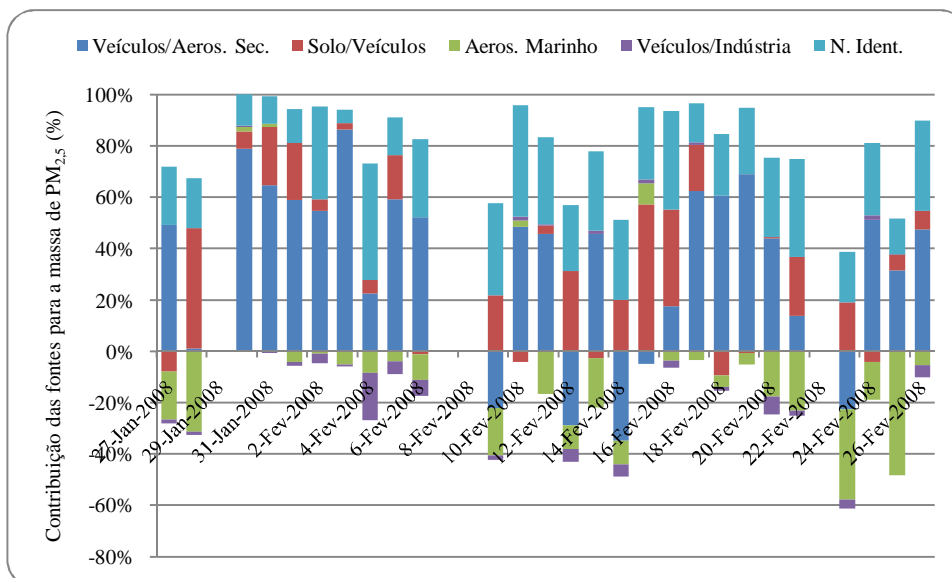


Figura 4-19 Variação da contribuição percentual de cada fonte identificada para a massa total de $PM_{2,5}$

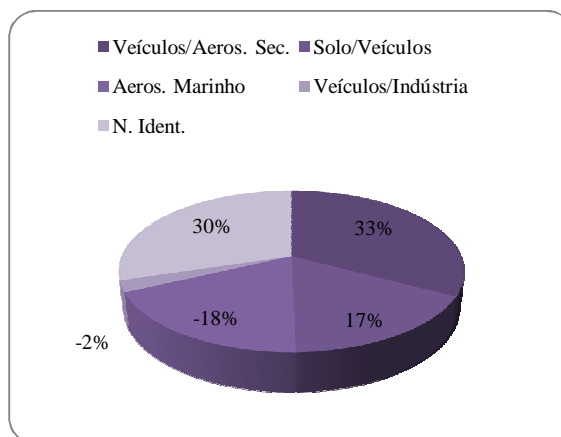


Figura 4-20 Contribuição média de cada fonte para a massa de $PM_{2,5}$

4.2. Resultados da FPM

A análise com recurso à FPM foi igualmente efectuada para as duas regiões em estudo e para as diferentes fracções colhidas.

COIMBRA

A aplicação da FPM na fracção grosseira da matéria particulada em Coimbra resultou na determinação de 5 factores.

O primeiro factor estará associado ao aerossol mineral devido à forte contribuição dos elementos Si e Al (Figura 4-21).

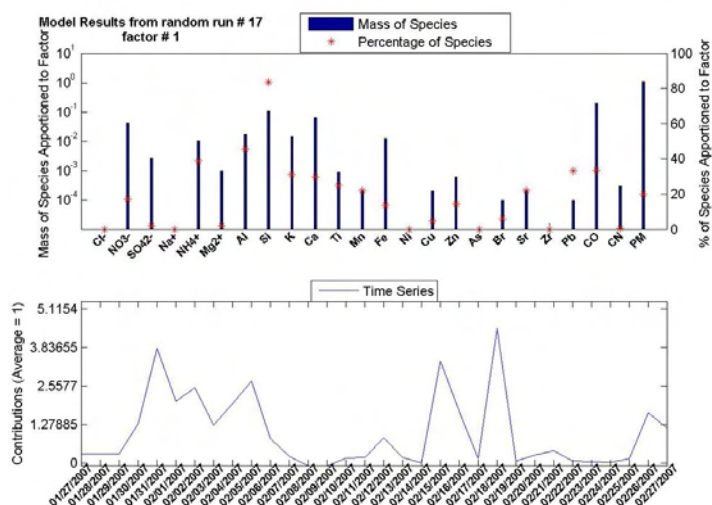


Figura 4-21 Representação da contribuição do factor 1 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM.

O factor 2 estará associado a emissões resultantes dos veículos automóveis, tanto ao nível da queima de combustíveis fósseis como de resuspensão de poeiras do solo e é caracterizada pelos elementos As, Cu, Fe, Zr, Ti, Al, Mn e Zn (Figura 4-22).

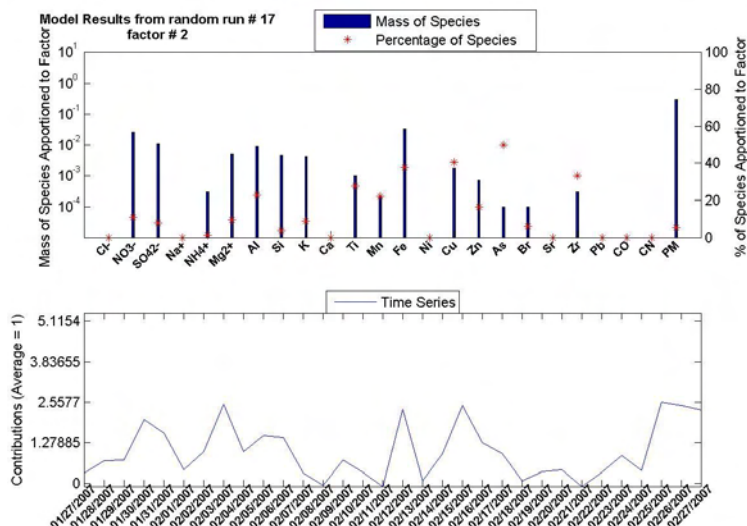


Figura 4-22 Representação da contribuição do factor 2 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM.

O factor 3 é caracterizado pelo CN (Figura 4-23). Este poderá resultar da combustão incompleta de combustíveis fósseis e queima de biomassa estando associados aos veículos automóveis, aquecimento residenciais e até mesmo indústria.

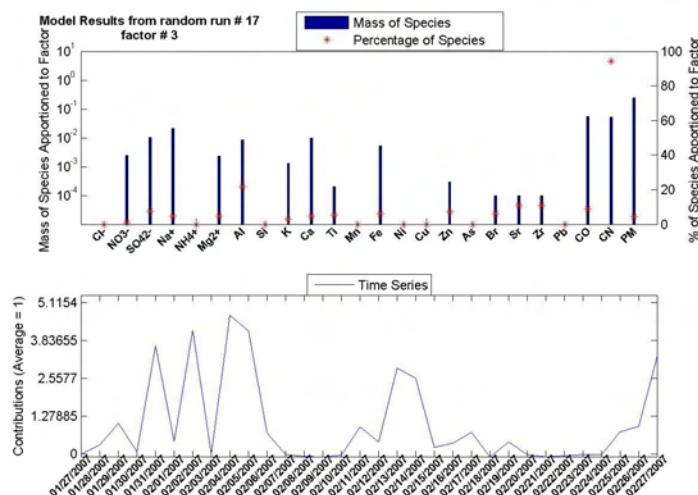


Figura 4-23 Representação da contribuição do factor 3 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM.

O factor 4 poderá referir-se aos veículos e ao aerossol mineral sendo principalmente caracterizado pelos elementos Zn, Ca, Mn, Cu e Ti. No entanto verifica-se alguma contribuição de partículas obtidas secundariamente como o NO₃⁻ e o SO₄²⁻ (Figura 4-24).

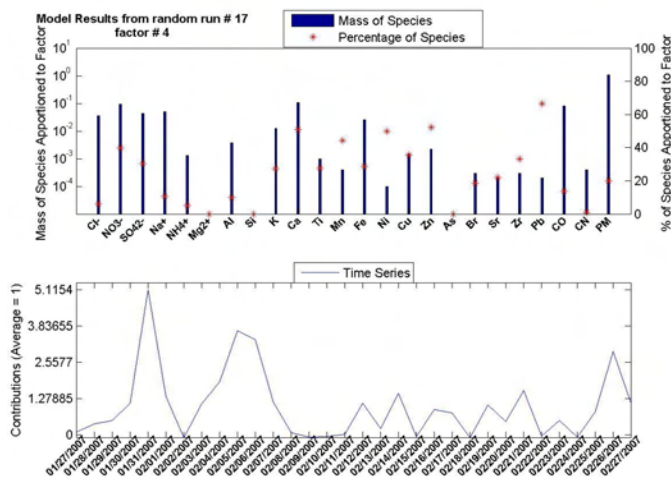


Figura 4-24 Representação da contribuição do factor 4 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM.

O factor 5 estará associado ao aerossol marinho sendo caracterizado pelo Cl⁻, Na⁺ e Mg²⁺ (Figura 4-25). Verifica-se contribuição de elementos como o As, Ni e Sr, e também de compostos resultantes de processos secundários como SO₄²⁻ e NH₄⁺ podendo resultar da

mistura destes elementos resultantes de processos industriais ao aerossol marinho aquando do transporte pelas massas de ar.

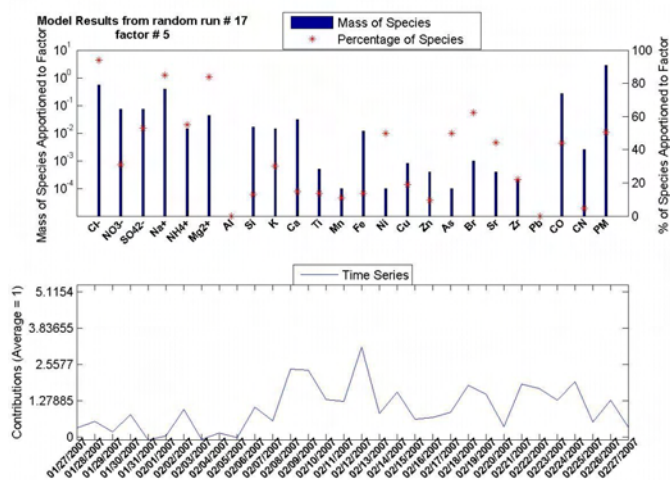


Figura 4-25 Representação da contribuição do factor 5 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM.

A aplicação da FPM na fracção fina da matéria particulada em Coimbra resultou na identificação de 4 factores.

O primeiro factor estará associado claramente ao aerossol secundário sendo caracterizado pelos iões NO_3^- , SO_4^{2-} e NH_4^+ (Figura 4-26).

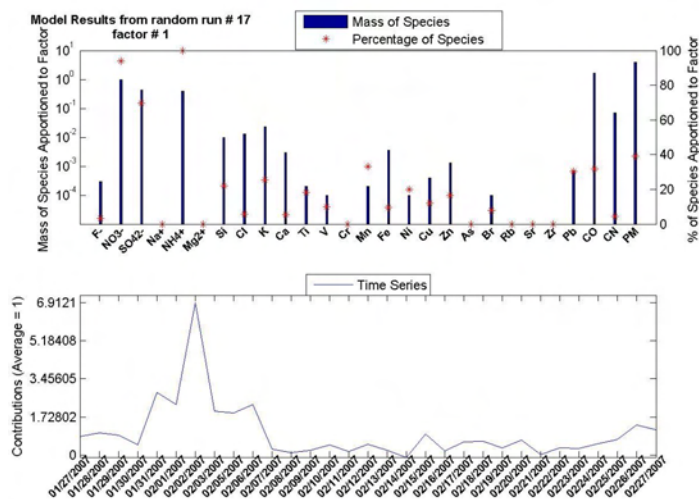


Figura 4-26 Representação da contribuição do factor 1 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM.

O factor 2 relacionar-se-á com as emissões provenientes dos veículos automóveis e consequente ressuspensão de poeiras do solo (Figura 4-27). É visível na imagem seguinte a contribuição para este factor de muitos constituintes do solo como Si, Ca, Fe entre outros associado a elementos característicos dos veículos como o As, Zn e V.

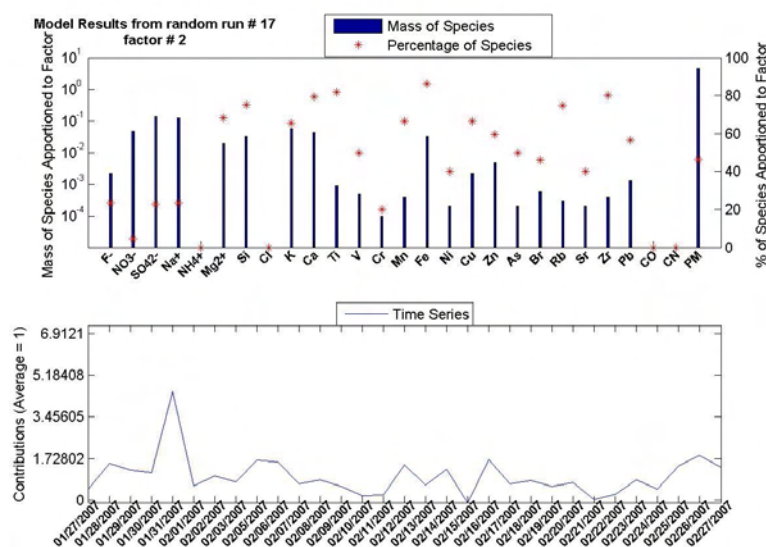


Figura 4-27 Representação da contribuição do factor 2 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM.

O factor 3 está relacionado com o Cl, o Br e o Sr, tal como se verificou anteriormente com a ACP. Nesta análise verifica-se também alguma associação de iões como Na⁺ e Mg²⁺ – típico do aerossol marinho – e de elementos como o As e o V – que provêm da queima de combustível (Figura 4-28).

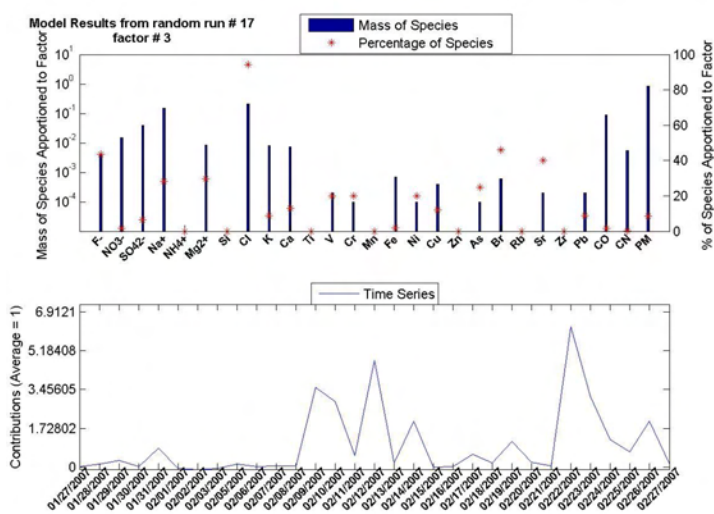


Figura 4-28 Representação da contribuição do factor 3 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM.

O factor 4 é caracterizado pelo CO e CN (Figura 4-29), como resultado das emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis e biomassa estando possivelmente associados a veículos, indústrias e aquecimentos residenciais como já foi referido anteriormente.

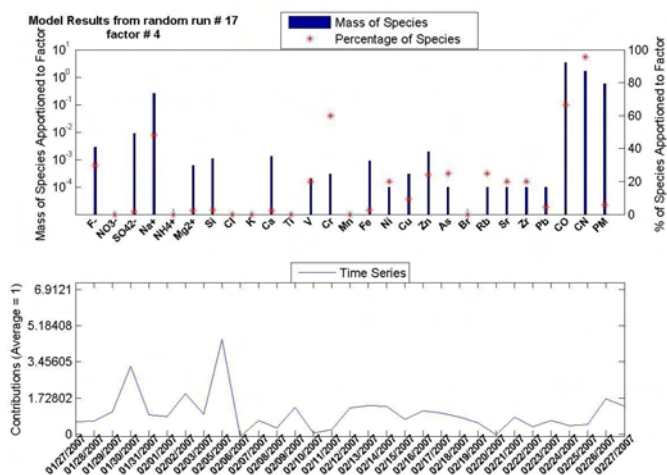


Figura 4-29 Representação da contribuição do factor 4 para o aerossol atmosférico em Coimbra na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM.

PORTO

A aplicação da FPM na fracção grosseira da matéria particulada no Porto resultou na determinação de 4 factores.

O primeiro factor estará associado ao aerossol marinho, estando associados os iões Na^+ e Mg^{2+} aos elementos Cl e Br (Figura 4-30).

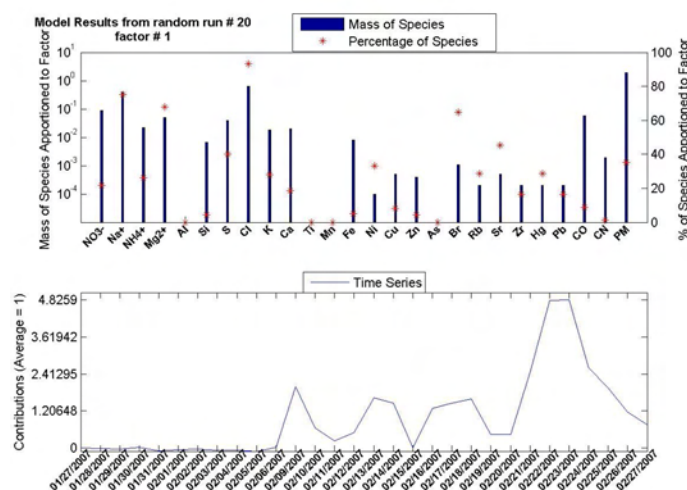


Figura 4-30 Representação da contribuição do factor 1 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM

O factor 2 estará associado aos veículos sendo caracterizado pelos elementos Zn, Fe, Mn, Cu, Pb, entre outros. É de salientar a contribuição dos iões NO_3^- , NH_4^+ obtidos secundariamente, e do CO para a caracterização do factor (Figura 4-31).

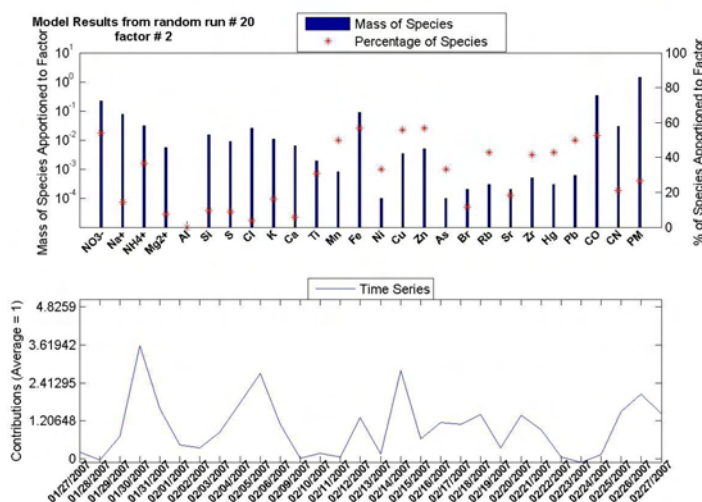


Figura 4-31 Representação da contribuição do factor 2 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM

O factor 3 é caracterizado pelo CN, reportando para uma fonte resultante da queima incompleta de combustível, estando de alguma forma associada também ao As (Figura 4-32).

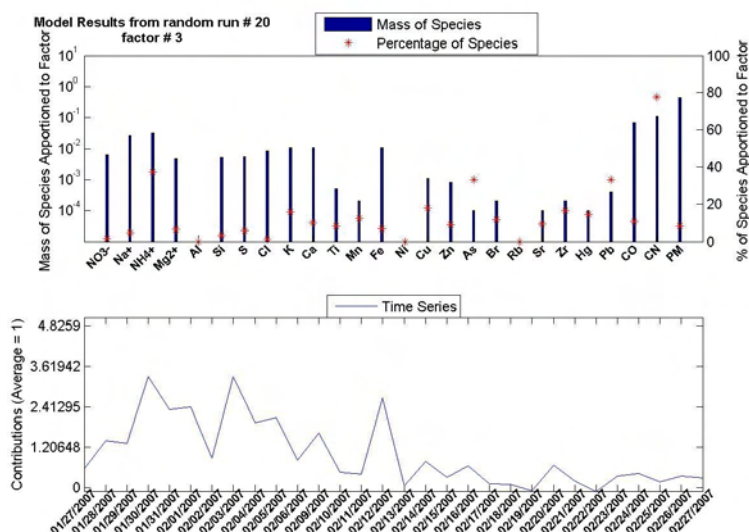


Figura 4-32 Representação da contribuição do factor 3 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM

O quarto factor identificado é caracterizado pelos elementos Al, Si, Ca e Ti e estará associado ao aerossol mineral (Figura 4-33). Mais uma vez, pode haver contribuição da resuspensão e tráfego originada pelos veículos neste factor uma vez que se verifica uma percentagem significativa de As, Zn, Ni e Fe.

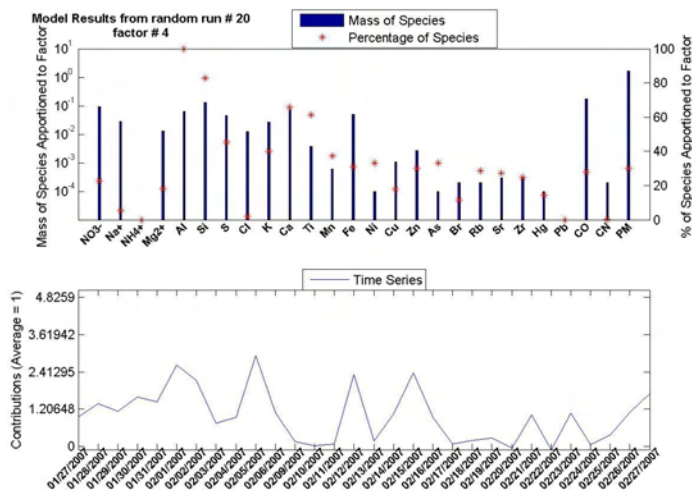


Figura 4-33 Representação da contribuição do factor 4 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção grosseira e a sua variação temporal obtida pela FPM.

A aplicação da FPM na fracção fina da matéria particulada no Porto resultou na determinação de 4 factores.

O primeiro factor é caracterizado pelos iões NO_3^- e NH_4^+ obtidos secundariamente e pelo CO associando este factor com o aerossol secundário (Figura 4-34).

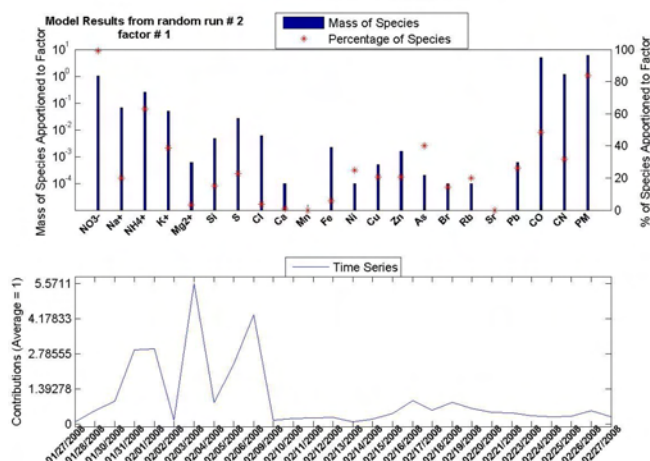


Figura 4-34 Representação da contribuição do factor 1 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM

O factor 2 estará associado às emissões provenientes da circulação automóvel sendo caracterizado pelo Zn, Fe, Si, Ca, Cu, Sr e As (Figura 4-35).

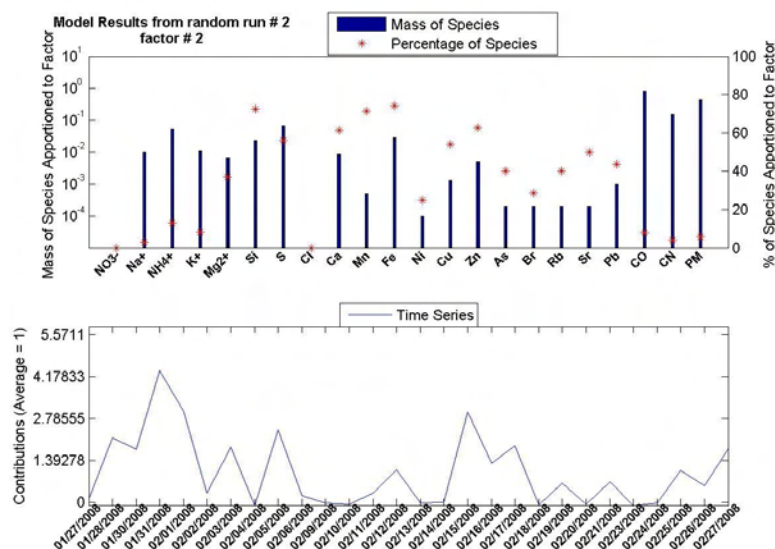


Figura 4-35 Representação da contribuição do factor 2 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM

O factor 3 é caracterizado principalmente pelo CN e CO (Figura 4-36), resultando possivelmente da emissão proveniente da queima de Fuel tal como já foi referido anteriormente.

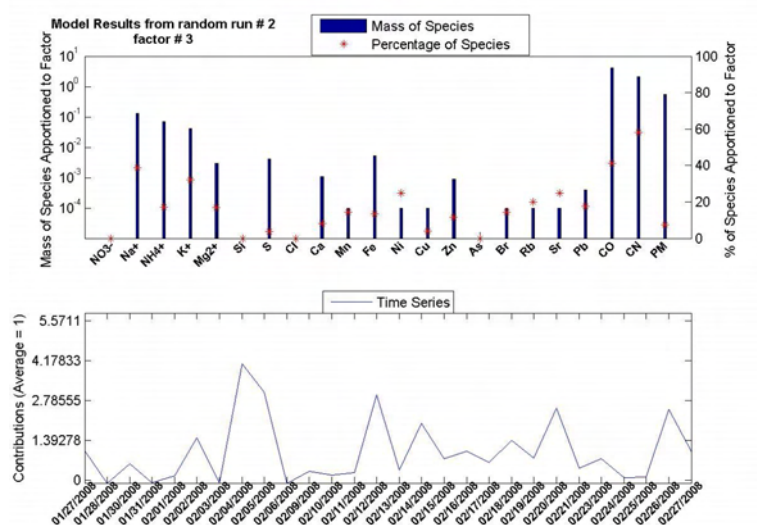


Figura 4-36 Representação da contribuição do factor 3 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM

O quarto factor identificado estará relacionado com o aerossol marinho, sendo caracterizado pela associação do Cl e do Br com o Na^+ e o Mg^{2+} (Figura 4-37).

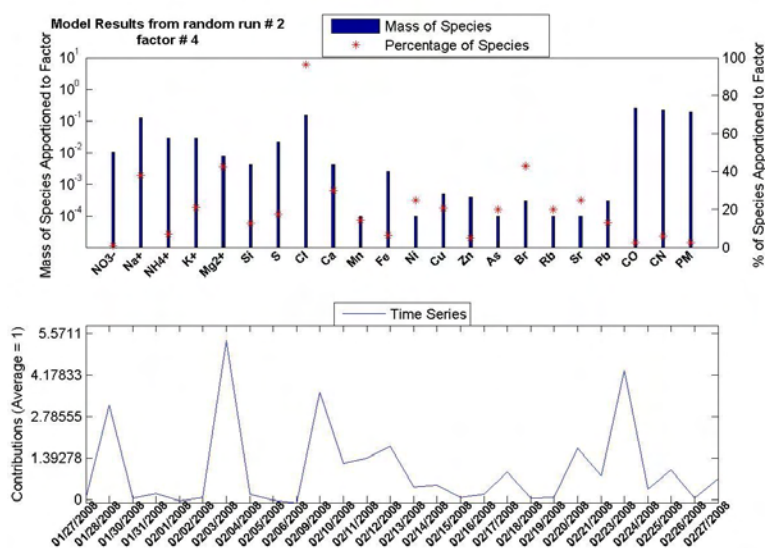


Figura 4-37 Representação da contribuição do factor 4 para o aerossol atmosférico no Porto na fracção fina e a sua variação temporal obtida pela FPM

Para a fracção grosseira em Coimbra, a análise por ACP identificou fontes individualizadas associadas ao aerossol mineral com contribuição por parte do tráfego automóvel, ao aerossol marinho, a uma fonte industrial e a uma possível fonte resultante da emissão de solos orgânicos ou associada a aerossol secundário. A aplicação do modelo

FPM identificou factores como o aerossol mineral, veículos, aerossol marinho com contribuição de emissões industriais e um novo factor associado à emissão de CN (resultante da queima de combustíveis fósseis e biomassa). No entanto, as fontes associadas ao aerossol mineral e veículos surgem em 3 factores distintos enquanto na análise por ACP encontravam-se associados entre si e representando uma única fonte.

Nas figuras seguintes, estão representadas as contribuições percentuais dos factores identificados pela FPM (Figura 4-38) e as contribuições percentuais das fontes identificadas pela ACP (Figura 4-39) sem a contribuição da matéria particulada não identificada. Verifica-se que tanto a ACP como a FPM identifica o aerossol marinho como fonte de maior contributo para a matéria particulada na atmosfera. No entanto as restantes fontes/factores já apresentam diferenças entre os métodos usados uma vez que a FPM considera que o segundo factor que mais contribui para o aerossol na fracção grosseira é o aerossol mineral, a ACP atribui esse peso à fonte identificada pelas espécies NH_4^+ , CO e Si.

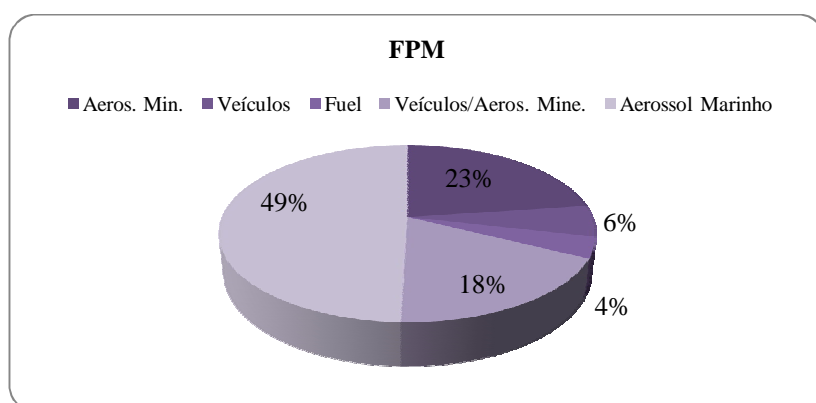


Figura 4-38 Contribuição média de cada factor identificado pela FPM para as $\text{PM}_{2,5-10}$

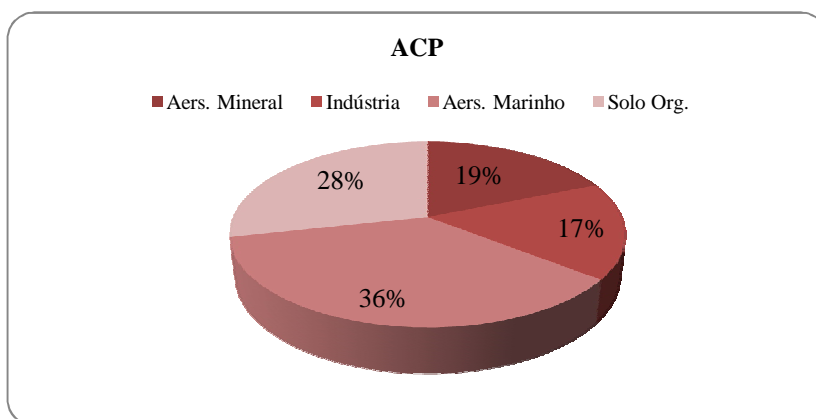


Figura 4-39 Contribuição média de cada factor identificado pela ACP para as $\text{PM}_{2,5-10}$

Na fracção fina, a análise por ACP identificou 5 possíveis fontes: o aerossol mineral com contribuição veicular, o aerossol secundário; à emissão de CO e CN associado à queima de Fuel; e duas fontes de aerossol marinho, uma com influência de elementos característicos da queima de fuel e outra associada à resultante de reacções do aerossol marinho com ácidos. Pela análise com o modelo FPM foram identificados factores associados ao aerossol secundário, ao aerossol mineral com o contributo veicular e à emissão de CO e CN. Foi também identificado o factor associado ao aerossol marinho também foi identificado, no entanto surgem as duas fontes identificadas anteriormente pela ACP associadas num único factor.

Nas figuras seguintes, estão representadas as contribuições percentuais dos factores identificados pela FPM (Figura 4-40) e as contribuições percentuais das fontes identificadas pela ACP (Figura 4-41) sem a contribuição da matéria particulada não identificada. Verifica-se em ambos os modelos que o aerossol mineral teve um peso preponderante para a massa de partículas, seguido do aerossol secundário. No entanto, para as fontes com menor contribuição percentual, a ACP indica o aerossol marinho como o que menos contribui enquanto a FPM atribui a menor contribuição às emissões resultantes da queima de Fuel.

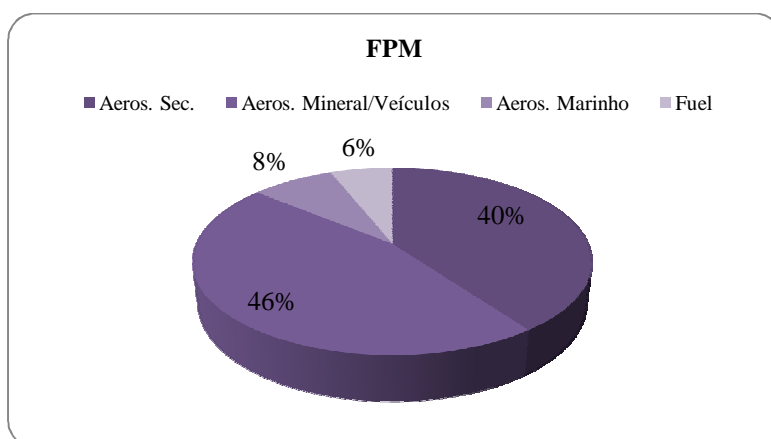


Figura 4-40 Contribuição média de cada factor identificado pela FPM para as $PM_{2,5}$

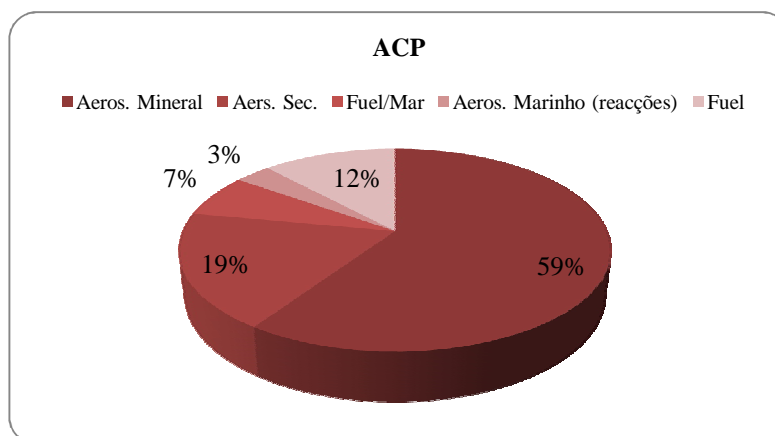


Figura 4-41 Contribuição média de cada factor identificado pela ACP para as PM_{2,5}

Na fracção grosseira para o Porto, a ACP identificou 3 fontes principais de matéria particulada: veículos, aerossol mineral e aerossol marinho. A análise por FPM identifica factores igualmente associados a essas fontes no entanto surge um novo factor relacionado com a emissão de CN possivelmente resultante da queima de Fuel.

Nas figuras seguintes, estão representadas as contribuições percentuais dos factores identificados pela FPM (Figura 4-42) e as contribuições percentuais das fontes identificadas pela ACP (Figura 4-43) sem a contribuição da matéria particulada não identificada. Verifica-se que pela análise da aplicação da ACP, a fonte que mais contribui para a massa total de material particulado é o aerossol marinho, tal também se verifica pela FPM, seguindo a fonte relativa ao aerossol mineral e os veículos igualmente em ambos os modelos.

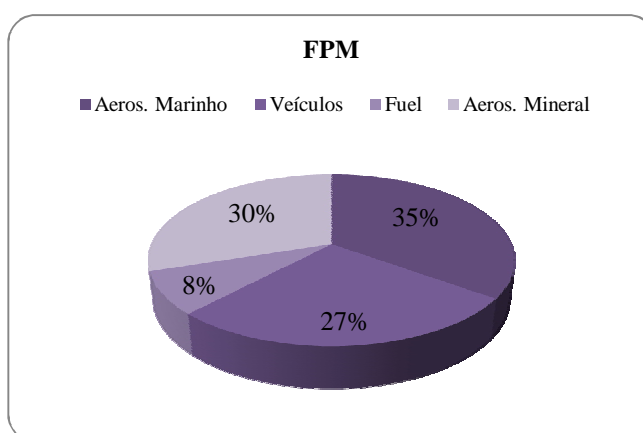


Figura 4-42 Contribuição média de cada factor identificado pela FPM para as PM_{2,5-10}

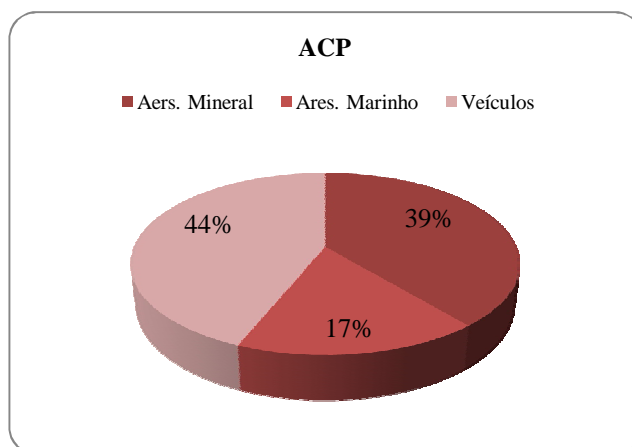


Figura 4-43 Contribuição média de cada factor identificado pela ACP para as $PM_{2,5-10}$

Na fracção fina, a ACP identificou o aerossol secundário associado também aos veículos, o aerossol mineral também com a contribuição dos veículos, aerossol marinho e uma outra fonte associada à emissão de CO e CN, embora estas duas últimas com uma contribuição para a concentração total de matéria particulada negativa. A FPM por sua vez identifica factores igualmente associados a essas fontes, no entanto apresenta factores distintos para a contribuição por parte do aerossol secundário e dos veículos.

Nas figuras seguintes, estão representadas as contribuições percentuais dos factores identificados pela FPM (Figura 4-38) e as contribuições percentuais das fontes identificadas pela ACP (Figura 4-39) sem a contribuição da matéria particulada não identificada. Verifica-se algumas semelhanças entre os modelos na atribuição de preponderância a nível das contribuições, no entanto algumas diferenças consideráveis em termos de valor percentual. Em ambos os modelos, o aerossol marinho destaca-se no entanto, enquanto na ACP surge como representante de 47% da matéria particulada, a análise pela FPM atribui-lhe um valor percentual muito mais elevado chegando aos 86%. A ACP atribui, seguidamente, a maior contribuição ao aerossol mineral com influência por parte dos veículos e o mesmo se verifica na FPM. Tal como já foi dito anteriormente, as contribuições negativas não apresentam significado físico, apontando para uma fonte que apresenta uma contribuição bastante baixa para o total de partículas. Comparando os resultados dos dois métodos, verifica-se que a ACP aponta realmente uma contribuição negativa para o aerossol marinho acreditando-se que, por assim ser, representa uma fonte

com baixa preponderância e este facto verifica-se pela aplicação da FPM cuja contribuição percentual é estimada em 1%.

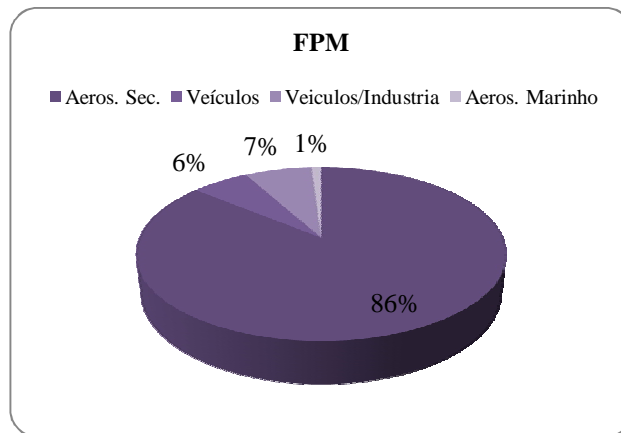


Figura 4-44 Contribuição média de cada factor identificado pela FPM para as $PM_{2.5}$

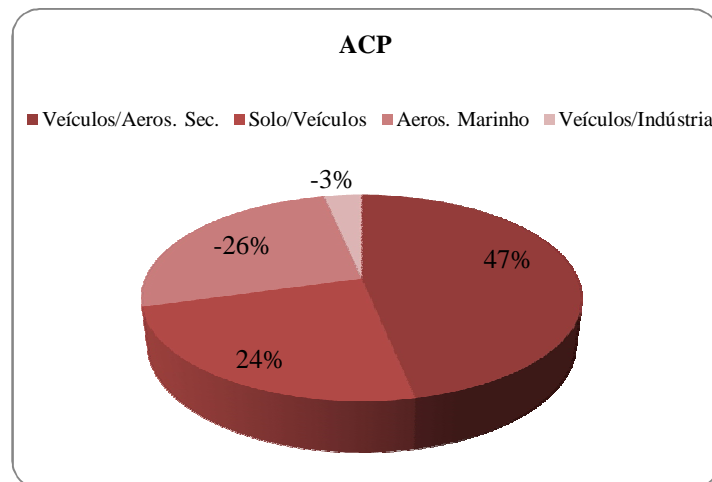


Figura 4-45 Contribuição média de cada factor identificado pela ACP para as $PM_{2.5}$

Na tabela seguinte estão resumidas as diferentes fontes identificadas, para as diferentes fracções com os dois métodos:

Tabela 4-9 Resultados obtidos no método de modelação pela ACP e pela FPM

| | Coimbra | | Porto | |
|------------|---|--|---|--|
| | Fracção Grosseira | Fracção Fina | Fracção Grosseira | Fracção Fina |
| ACP | Veículos/Aerossol Mineral Fonte Industrial Aerossol Marinho Aerossol Secundário ou solos orgânicos | Veículos/Aerossol Mineral Aerossol Secundário Fuel/Aerossol Marinho Industria/Aerossol Marinho Veículos/Indústria (Fuel) | Veículos/Aerossol Mineral Aerossol Marinho Aerossol Mineral | Veículos/Aerossol Secundário Veículos/Aerossol Mineral Aerossol Marinho Veículos/Indústria (Fuel) |
| FPM | Aerossol Mineral Veículos Queima de Fuel/Biomassa Veículos/Aerossol Mineral Aerossol Marinho | Aerossol Secundário Veículos/Aerossol Mineral Fuel/Aerossol Marinho Veículos/Indústria (Fuel) | Aerossol Marinho Veículos Veículos/Indústria (Fuel) Aerossol Mineral | Aerossol Secundário Veículos Veículos/Industria (Fuel) Aerossol Marinho |

5. Conclusões

Tanto a cidade do Porto como a cidade de Coimbra são áreas urbanas com características próprias devido à localização geográfica, às indústrias adjacentes, à densidade populacional e ao intenso tráfego automóvel. Este trabalho teve como objectivo determinar as fontes dos aerossóis atmosféricos recorrendo a instrumentos de modelação – Análise de Componentes Principais e Factorização Positiva de Matriz – nas duas cidades mencionadas.

Da análise efectuada, facilmente se conclui que existe uma forte contribuição de emissões antropogénicas na matéria particulada associada principalmente ao tráfego automóvel e a sucessiva queima de combustíveis fósseis. No entanto, fontes associadas ao solo e ao mar também estão incluídas de uma forma bem evidenciada na massa de material particulado.

Tanto a ACP como a FPM determinaram como principais fontes de material particulado para Coimbra na fracção grosseira o *spray* marinho – indicando que a cidade sofre forte influência de brisas marinhas – as emissões provenientes do tráfego automóvel, o aerossol mineral e a queima de combustíveis fósseis – estando o tráfego automóvel associado principalmente à emissão de As, Zn e Fe, e o aerossol mineral associado ao Al, Si, Ca, Ti, Mn entre outros. Na fracção fina, os veículos e a queima de combustíveis fósseis permanecem como fontes importantes em conjunto com o aerossol secundário que nesta gama de tamanhos adquire um importante papel a nível de contribuição para massa total de partículas na atmosfera. É possível concluir assim que as características do material particulado em Coimbra apresentam uma influência essencialmente antropogénica e mineralógica embora também haja uma contribuição do aerossol marinho caracterizado essencialmente pelo Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} e o Br.

No que diz respeito ao Porto, as características do material particulado apresentam uma forte influência marinha devido à localização geográfica da área em estudo. No entanto, a intensa actividade rodoviária também é um factor muito preponderante sendo outra fonte muito importante de partículas tanto na fracção fina como na fracção grosseira do aerossol. O aerossol mineral é também bem evidenciado possivelmente devido aos

trabalhos de construção que se verificava durante a amostragem para a análise. Outro factor é a emissão resultante da queima de fuel que foi bem evidenciado em ambos métodos de modelação, proveniente não só dos veículos como também da indústria e aquecimento residencial.

Devido à reduzida resolução temporal dos dados, possíveis associações de ocorrência de episódios de poluição com fontes temporalmente induzidas, são impossibilitadas. Por isso, seria vantajoso um estudo semelhante para um tempo de amostragem superior, em estações do ano diferentes (como por exemplo no Inverno e no Verão) e que incluíssem outras variáveis associadas a condições meteorológicas (velocidade e direcção do vento, humidade relativa, etc.).

Os dois métodos aplicados apresentam diferenças entre si, quer na complexidade/simplicidade do método, quer na abrangência dos resultados. Sendo que em termos de complexidade, o FPM exige mais cuidado nos dados de entrada havendo a necessidade determinar incertezas associadas enquanto a recorrência à ACP, não exige conhecimento de incertezas para a execução do modelo. No entanto, as incertezas associadas são muitas vezes disponibilizadas, fazendo parte dos dados inicial, permitindo a aplicação do método (PMF) em dados mais correctos minimizando possíveis erros na medição e permite a substituição de valores em falta tornando a análise mais completa.

Em termos de resultados, os dois modelos apresentaram algumas diferenças. Em alguns casos, o FPM conseguiu identificar fontes distintas e de uma forma mais detalhada enquanto a ACP identificava uma única devido às semelhanças dos constituintes.

Com base nos resultados obtidos, é importante estabelecer uma estratégia de controlo da emissão de material particulado resultante do tráfego automóvel, uma vez que este é a principal fonte de partículas nas zonas em estudo. Essa estratégia passará pela apelação ao uso dos transportes públicos como opção em vez do veículo particular. A redução do consumo desmesurado de combustíveis fósseis e, a adopção de tecnologias mais limpas é outra estratégia a elaborar para a redução de emissão de poluentes.

Bibliografia

- Almeida S.M. (2004) Composição e Origem do Aerossol Atmosférico em Zona Urbano-Industrial, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Alves C. (2005) Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica, *Química Nova*, 28, 859-870
- Artaxo P., Oliveira P.H., Lara L.L., Pauliquevis T.M., Rizzo L.V., Pires Jr C., Paixão A. (2006) Efeitos Climáticos Directos e Indirectos de Partículas de Aerossóis na Amazónia, *Revista Brasileira de Meteorologia*.
- Autoridade Florestal Nacional (AFN) e Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Relatórios de Incêndios Florestais. <http://www.afn.min-agricultura.pt/portal/dudf> Relatórios apresentados em 2004 e 2009.
- Dias D.S.O. (2008) Avaliação de Risco para a Saúde Humana Associado a Partículas Inaláveis, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Decretos-Lei em: <http://www.qualar.org/>
Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril
Decreto-Lei n.º 320/2003, de 20 de Dezembro
Decreto-Lei n.º 351/2007, de 23 de Outubro
- Dominici F., Peng R.D., Pham L., McDermott A., Zeger S.L., *et al* (2006) Fine Particulate Air Pollution and Hospital Admission for Cardiovascular and Respiratory Diseases. *J. Am Med Assoc*, 2006, 295-1127, 34.

- Finlayson-Pitts, Barbara J. and Pitts Jr., James N. “Chemistry of Upper and Lower Atmosphere – Theory, Experiments and Applications”, A Harcourt Science and Technology Company 525 B Street, Suite 1900, San Diego, California 92101-4495, USA (2000)
- Ferreira I.A. (2008) Modelização no Receptor Aplicada ao Estudo do Aerossol Atmosférico, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Henry R.C. (1987) Current factor analysis receptor models are ill-posed. *Atmospheric Environment* 21, 1815-1820.
- Henry R.C., Lewis C.W., Hopke P.K., Williamson H.J. (1984) Review of Receptor Model Fundamentals. *Atmospheric Environment*, 18, 1507-1515.
- Hopke P. K. (1991) Receptor Modeling for Air Quality Management. Data Handling in Science & Technology. Vol. 7 Editado por Hopke P. K. Elsevier, Nova York.
- Jacobson M. Z. (2002) Atmospheric Pollution, History, Science and Regulation, Cambridge University Press, Reino Unido.
- Lewtas J. (2007) Air pollution Combustion Emissions: Characterization of Causative Agents and Mechanisms Associate With Cancer, Reproductive and Cardiovascular Effects. *Mutations Research*, 636, 95-133
- Nriagu O. N. (1989b) Natural versus Anthropogenic Emissions of Trace Metals to the Atmosphere. Em *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals*, Series C: *Mathematical and Physical Sciences* 268, 3-13. Editado por Pacyna J. M. e Ottar B., NATO ASI Series, Norway
- Oliveira T. (2006) O Aerossol Carbonoso em Atmosferas Rurais e Remotas da Europa, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.

- OMS (2005) Air Quality Guidelines for Particulate Matter , Ozone, Nitrogen, Dioxide and Sulfur Dioxid, *Global Update 2005, Summary of Risk Assessment*, World Health Organization.
- Paatero P., Hopke P.K., Song X., Ramadan Z. (2002) Understanding and Controlling Rotations in Factor Analytic Models, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60 253-264.
- Paatero P., Tapper U. (1993) Analysis of different modes of factor analysis at least squares fit problems. *Chemom Intell Laboratory Systems* 18, 183-194
- Paatero P., Tapper U. (1994) Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111-126.
- Paatero P. (1998) The multilinear engine: a table-driven least squares program for solving all kinds of multilinear problems, including the n-way factor analytic PARAFAC model. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, January 1998, submitted.
- Pacyna J. M. (1995) Sources, Particle Size Distribution and Transport of Aerosols. Kouimtzis T. e Samarac C. (eds.): *Airborne Particulate Matter, The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 4*. Berlin: Springer-Verlag, 69-98.
- Pacyna J. M. (1998) Sources Inventories for Atmospheric Trace Metals. In *Atmospheric Particles*. Editado por Harrison and Van Grieken. IUPAC, *Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems*. Vol.5. John Wiley & Sons. Chichester.
- Pauliquevis, T. M. (2005) Os Efeitos de Aerossóis Emitidos por Queimadas na Formação de Gotas de Nuvens e na Composição da Precipitação na Amazônia, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Brasil.

- Pio C. A. e Castro L. M. (1994) Apontamentos de Modelos no Receptor – Curso de Modelação de Dispersão e Transporte de Poluentes Atmosféricos, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- Pöschl U. (2005) Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7520-7540.
- Ramadan Z., Eickhout B., Song X., Buydens L.M.C., Hopke P.K. (2003) Comparison of Positive Matrix Factorization and Multilinear Engine for the Source Apportionment of Particulate Pollutants, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 66, 15-28.
- Schwartz J. (1993) Particulate air pollution and chronic respiratory disease, *Environmental Research* 62, 7-13.
- Seinfeld J. H. (2006) Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, *Wiley Interscience*, USA, 23-28, 49-51
- Seinfeld J. H. e Pandis S. N. (2006) Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change. 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc. Wiley Interscience.
- Stull R. B. (1994) An Introduction to Boundary Layer Meteorology. Colecção: *Atmospheric Science Library* Editado por Kluwer, Dordrecht, Holanda
- U.S. EPA. (2004b) Air Quality Criteria for Particulate Matter, vol. II

Viana M., Kuhlbusch T.A.J, Querol X., Alastuey A., Harrison R.M., Hopke P.K., Winiwarter W., Vallius M., Szidat S., Prévôt A.S.H., Hueglin C., Bloemen H., Wåhlin P., Vecchi R., Miranda A.I., Kasper-Giebl A., Maenhaut W. e Hitzenberger R. (2008) Source Apportionment of Particulate Matter in Europe: A Review of Methods and Results. *Aerosol Science*, 39, 827-849.

Xie, Y.-L., Hopke P.K., Paatero P., Barrie L.A., Li S.-M. (1999) Identification of source natural and seasonal variations of Arctic aerosol by the multilinear engine. *Atmospheric Environment* 33, 2549-2562.